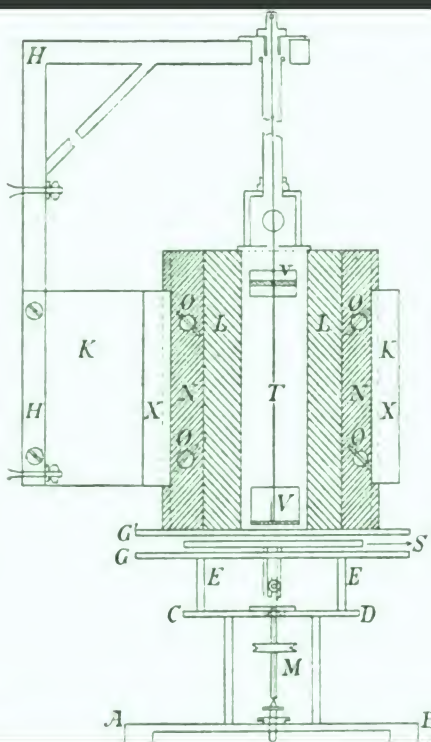
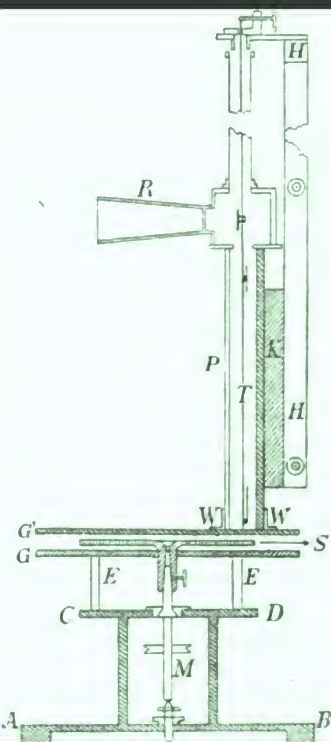
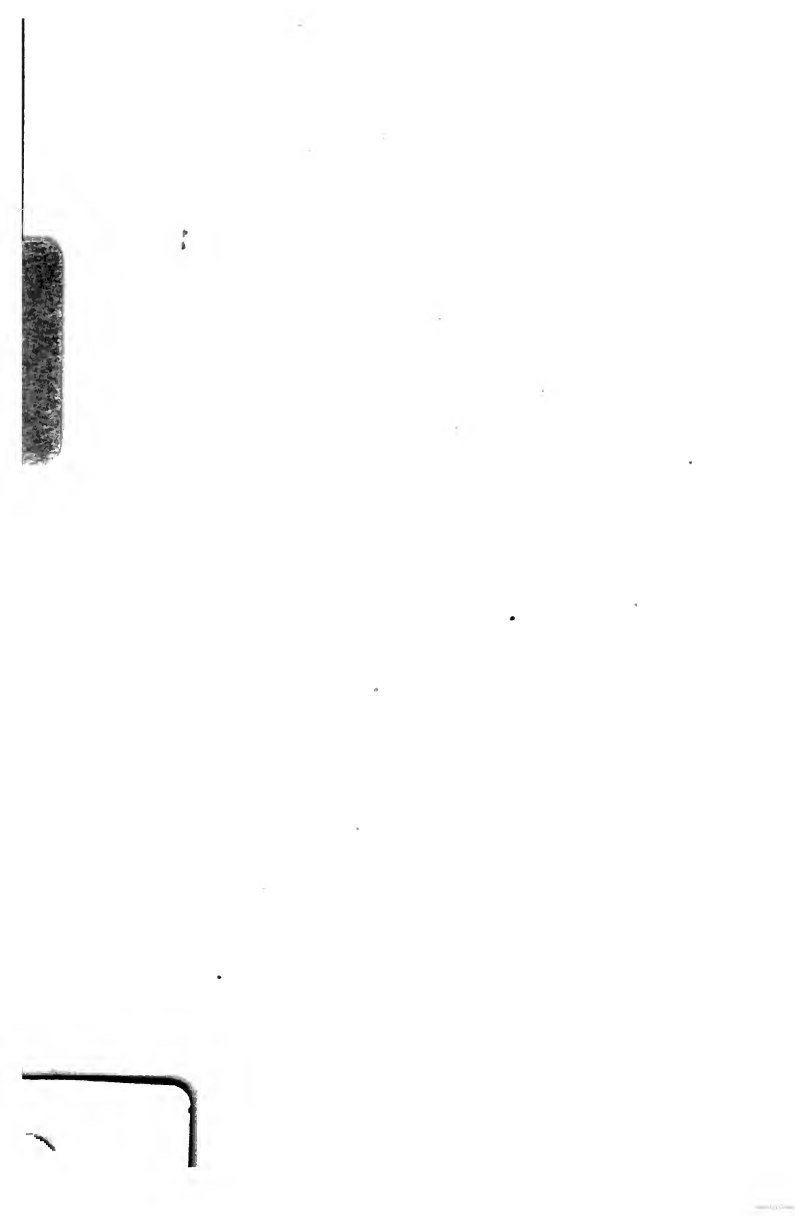




Annalen der Physik

Deutsche Physikalische Gesellschaft
(1899–1945), Wiley InterScience (Online service)



QC
1
A613

ANNALEN
DER
PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE.
BAND XL.

ANNALEN
DER 35-971
PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH
F. A. C. GREY, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE.

BAND XL.

DER G. ANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT SECHSUNDSIEBZIGSTER.

UNTER MITWIRKUNG
DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT IN BERLIN
UND INSBESONDERE DES HERRN
H. VON HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON
G. WIEDEMANN.



LEIPZIG, 1890.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalt.

Neue Folge. Band XL.

Fünftes Heft.

	Seite
I. E. Warburg. Ueber eine Methode, Natriummetall in Geissler'sche Röhren einzuführen und über das Kathodengefälle bei der Glimmentladung	1
II. L. Graetz. Ueber Electricitätsleitung fester und geschmolzener Salze	18
III. F. Paschen. Zur Oberflächenspannung vom polarisirten Quecksilber (Fortsetzung)	36
IV. R. Ritter. Bemerkung zu den Hertz'schen Versuchen über Strahlen electricischer Kraft.	53
V. H. Rubens und R. Ritter. Ueber das Verhalten von Drahtgittern gegen electriche Schwingungen	55
VI. A. J. v. Oettingen. Bemerkungen zur Abhandlung des Hrn. Adolf Heydweiller „Ueber Funkenentladungen des Inductoriums in normaler Luft“	74
VII. A. J. v. Oettingen. Ueber die oscillatorische Entladung metallischer Conductoren	83
VIII. W. C. Röntgen. Beschreibung des Apparates, mit welchem die Versuche über die electrodynamische Wirkung bewegter Dielectrica ausgeführt wurden	93
IX. W. C. Röntgen. Einige Vorlesungsversuche	109
X. J. Gill. Ueber die Wärmewirkungen des electricen Stromes an der Grenze von Metallen und Flüssigkeiten	115

	Seite
XI. K. Feussner. Die Construction der electrischen Normalwiderstände der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt . .	139
XII. O. Tumlirz. Zur Theorie der Flüssigkeitsreibung . . .	146
XIII. N. Schiller. Ueber eine mögliche, aus den Joule-Thomson'schen Abkühlungsversuchen herzuleitende Form der Zustandsgleichung für Gase	149
XIV. P. Molenbroek. Ein elementarer Beweis des Green'schen Satzes	157

Geschlossen am 15. April 1890.

Sechstes Heft.

I. R. v. Helmholtz und F. Richarz. Ueber die Einwirkung chemischer und electrischer Processe auf den Dampfstrahl und über die Dissociation der Gase, insbesondere des Sauerstoffs	161
II. O. Wiener. Stehende Lichtwellen und die Schwingungsrichtung polarisirten Lichtes	203
III. G. Meyer. Ueber die electromotorischen Kräfte zwischen Glas und Amalgamen	244
IV. E. Riecke. Ueber die Pyroelectricität des Turmalins . .	264
V. W. Donle. Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung von Dielectricitätsconstanten unter Anwendung des Bellati-Gil-tay'schen Electrodynamometers	307
VI. H. Muraoka. Ueber den electrischen Rückstand	329
VII. W. Hallwachs. Untersuchung einer Fehlerquelle bei der lichtelectrischen Erregung	332
VIII. W. Hallwachs. Bemerkungen zu einem Prioritätsanspruch des Hrn. Righi	338
IX. W. Hallwachs. Vorlesungsversuche zum Nachweis der lichtelectrischen Erregung	343
X. L. Sohnecke. Die schliessliche Dicke eines auf Wasser sich ausbreitenden Oeltropfens	345
XI. A. Ritter. Beitrag zur Theorie der adiabatischen Zustandsänderungen	356
XII. K. Bindel. Specifische Gewichte, specifische Wärmen und Lösungswärmen übersättigter Salzlösungen	370
XIII. L. Boltzmann. Ueber die Hertz'schen Versuche . . .	399

Geschlossen am 15. Mai 1890.

Siebentes Heft.

	Seite
I. O. Lehmann. Ueber tropfbarflüssige Krystalle	401
II. G. Gross. Zur Diffusion der Gase	424
III. K. Wirtz. Ueber eine Anwendung des Wasserdampfcalorimeters zur Bestimmung von Verdampfungswärmen	438
IV. A. Gockel. Ueber den Sitz der Veränderlichkeit der electromotorischen Kraft galvanischer Elemente mit der Temperatur	450
V. A. Heydweiller. 1. Ueber den Durchgang der Electricität durch Gase. 2. Ueber das Entladungspotentialgefälle . .	464
VI. K. Wesendonck. Einige Beobachtungen über Büschelentladungen	481
VII. O. E. Meyer. Ein Gebirgsmagnetometer	489
VIII. H. Passavant. Ueber eine Reproduction der Siemens'schen Quecksilbereinheit	505
IX. J. Edler. Untersuchungen über die Abhängigkeit der Strahlung der Wärme und der Absorption derselben durch Glimmerplatten von der Temperatur	531

Geschlossen am 15. Juni 1890.

Achstes Heft.

I. M. Planck. Ueber die Potentialdifferenz zwischen zwei verdünnten Lösungen binärer Electrolyte	561
II. H. Hertz. Ueber die Grundgleichungen der Electrodynamik für ruhende Körper	577
III. E. Cohn. Zur Systematik der Electricitätslehre	625
IV. E. Wiechert. Zwei Mittel zur Erleichterung der Beobachtung electrodynamischer Wellen	640
V. W. Voigt. Ueber die elastische Symmetrie des Dolomit .	642
VI. W. Voigt. Ueber den Zusammenklang zweier einfacher Töne	652
VII. A. Winkelmann. Zur anomalen Dispersion gefärbter Gläser	661
VIII. P. Drude. Das Verhalten der Absorptionscoefficienten von Krystallen	665
IX. E. Lommel. Phosphoro-Photographie des ultrarothten Spectrums	681

	Seite
X. E. Lommel. Phosphoro-Photographie des ultrarothén Gitterspectrums	687
XI. E. Blasius. Ueber den Einfluss der Oberflächenbegrenzung der Flüssigkeit und der Schwere des Dampfes auf die Verdampfung	691
XII. W. Eichhorn. Ueber die Abhängigkeit der Wärmeleitung der Gase von der Temperatur	697
XIII. F. Himstedt. Erwiderung auf Hrn. Röntgen's „Beschreibung des Apparates, mit welchem die Versuche über die electrodynamische Wirkung bewegter Dielectrica ausgeführt wurden“	720
XIV. A. Heydweiller. Zur Funkenentladung des Inductoriums; Entgegnung auf die Bemerkungen des Hrn. v. Oettingen	727
XV. A. Winkelmann. Bemerkung zu der Abhandlung des Hrn. W. Donle: „Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung von Dielectricitätsconstanten unter Anwendung des Bellati-Giltay'schen Electrodynamometers“	732
XVI. W. Ostwald. Ueber die veränderliche Leitfähigkeit des destillirten Wassers	735
XVII. A. Wangerin. Bemerkungen zu einer Arbeit des Hrn. A. W. Flux: „Ueber die Form der Newton'schen Ringe“	738
Berichtigungen	744

Geschlossen am 15. Juli 1890.

Nachweis zu den Figurentafeln.

Tafel I.	W. C. Röntgen.
„ II.	O. Wiener.
„ III.	K. Bindel.
„ IV.	} O. Lehmann.
„ V.	
„ VI.	E. Lommel.

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XL.

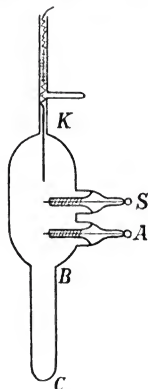
*I. Ueber eine Methode, Natriummetall in Geissler'sche Röhren einzuführen und über das Kathoden-
gefälle bei der Glimmentladung;
von E. Warburg.*

§ 1. Eine mehrfach benutzte Methode, den Gasinhalt Geissler'scher Röhren von den letzten Resten des Wasserdampfes und des Sauerstoffs zu befreien, besteht darin, dass man metallisches Natrium in die Röhren einführt und dasselbe in ihnen erhitzt.¹⁾ Da aber dieser Körper, wie er im Handel vorkommt, eine grosse Quantität Gas absorbiert enthält, so verunreinigt wiederum das letztere den Gasinhalt, wenn man käufliches Natrium einführt. Die Schwierigkeit wird gehoben, wenn man aus der inneren Glaswand des fertigen Rohres das Natrium electrolytisch entwickelt; man erzielt dadurch den weiteren Vortheil, dass das Natrium im Entstehungszustande einwirkt und dass ein optisches Mittel zur Beurtheilung des Grades der Sauerstofffreiheit gewonnen wird. Ich versehe dazu das Rohr mit einem Ansatz *BC* (Fig. 1), welcher bei der Operation sich in einem Bade von etwa $\frac{1}{3}$ procentigem, auf 300° erhitztem Natriumamalgam befindet und verbinde das letztere mit dem *Cu* —, die Kathode *K* des Geissler'schen Rohres mit dem Zinkpol eines Accumulators von 1000—1200 Volts Spannungsdifferenz.²⁾ Der Strom tritt also an der inneren Wand des Glases aus diesem aus und macht dort metallisches Natrium frei, welches

1) A. Schuster, Pogg. Ann. 147. p. 106. 1872. Deslandres, Compt. rend. 10. p. 1256. 1885.

2) Ueber Anwendung des Inductoriums s. § 6.

an die Wand des aus dem Bade herausragenden oberen Theiles des Ansatzrohres *BC* hindestillirt.¹⁾ Die Kathode *K* ist an einem 0,3 mm starken, auf 2 cm Länge eingeschmolzenen Platindraht befestigt. Weiter sind



$\frac{1}{3}$ nat. Gr.

Fig. 1.

in das Rohr seitlich zwei Platindrähte *S* und *A* eingeschmolzen, welche auf einer Länge von 3 mm in die Rohrmitte frei hineinragen, mit der Einführung des Natriums nichts zu thun haben, aber bei den folgenden Versuchen benutzt wurden. Siegellackkittungen sind nicht vorhanden.²⁾

§ 2. Um die Einwirkung des aus dem Glase frei werdenden Natriums auf Sauerstoff zu beobachten, entwickelte ich dasselbe in Sauerstoff von 2—3 mm Druck. Es tritt dann in dem Röhrentheil *BC*, in welchem das Natrium frei wird, kein gelbes Natriumlicht auf, während dieses Licht in Stickstoff — bereitet aus Luft durch Sauerstoffentziehung mittelst alkalischer Pyrogallussäure — oder electrolytischem Was-

serstoff nach kurzer Natriumentwicklung erscheint, dann nämlich, wenn die letzten Sauerstoffreste aufgezehrt sind; dafür, dass letzteres der Fall ist, gibt das Auftreten gesättigten gelben Lichtes einen guten Anhalt.

Im Sauerstoff wird an der bekannten Vergrößerung des Glimmlichtes, welche mit abnehmendem Druck bei constanter Stromstärke eintritt, die Absorption bemerkbar. Um die letztere quantitativ zu verfolgen, wurde der Apparat mit einem MacLeod'schen Manometer versehen; Quecksilberdampf, sonst stets nach Cornu's³⁾ Methode abgehalten, war also jetzt gegenwärtig und zwar in ziemlich bedeutender Menge, da etwas tropfbares Quecksilber in einen erhitzten Röhrentheil gelangt war. Bei quantitativen Ver-

1) Ueber die Electrolyse des Glases s. E. Warburg, Wied. Ann. 21. p. 637 ff. 1884.

2) Solche Röhren mit electrolytisch eingeführtem Natrium wurden auf der Naturforscherversammlung in Heidelberg 1889 vorgezeigt.

3) A. Cornu, Journ. de phys. (2) 5. p. 100. 1886.

suchen ist zu beachten, dass ausser dem Natrium noch andere Stoffe unter der Wirkung des Stromes im Sauerstoff oxydirt werden, insbesondere Platin und Quecksilber. Ohne Anwendung des Stromes wurde weder bei Zimmertemperatur, noch bei den benutzten Wärmegraden eine Druckabnahme beobachtet, fand also keine Oxydation statt. Ging der Strom von *A* nach der Platinkathode *K*, entwickelte also kein Natrium, so trat bei Zimmertemperatur eine kleine, stetig fortschreitende Druckabnahme ein, zum Theil herührend von der Oxydation zerstäubten Platins, wie an dem Beschlage der Glaswand erkannt ward. Bei höherer Temperatur wurde diese Druckabnahme grösser, besonders bei kleineren Drucken und rührte hier vorzugsweise von der Oxydation der Quecksilberdämpfe her, welche durch Diffusion um so schneller erneuert werden, je kleiner der Druck. Die Oxydation des Quecksilberdampfes kann man beobachten, wenn man den Strom schliesst, nachdem er einige Zeit lang geöffnet war. Man erhält dann zuerst helles, grünes Quecksilberlicht um die Kathode herum, welches aber alsbald verblasst, indem durch den Glimmstrom an der Kathode der Quecksilberdampf oxydirt wird. Bei quantitativen Bestimmungen über die Wirkung des Natriums kann man die Druckabnahme bestimmen, welche bei gleicher Stromstärke eintritt, wenn man den Platindraht *A* und wenn man das Glas zur Anode des Glimmstromes macht. Rohe derartige Versuche ergaben, dass der Sauerstoff ungefähr entsprechend der Formel Na_2O vom Natrium aufgenommen wird.

§ 3. Entwickelt man das Natrium in einer Wasserstoffatmosphäre von kleinem Druck (etwa 1 mm Quecksilber), so bemerkt man, wenn der letzte Sauerstoffrest aufgezehrt und das gelbe Natriumlicht erschienen ist, bald an der Vergrösserung des negativen Glimmlichtes, dass nunmehr Wasserstoff vom Natrium absorbiert wird. Bei quantitativen Bestimmungen wird man durch die vom Strom aus der Kathode ausgetriebenen occludirten Gase gestört. Man muss daher zunächst durch längere Anwendung eines starken Stromes die Kathode von occludirtem Gas möglichst befreien. Beobachtet man alsdann in der Hitze abwechselnd die Druckänderungen, welche eintreten, wenn bei gleicher Stromstärke der Platin-

draht *A* und das Glas als Anode benutzt werden, so kann man das aus der Kathode etwa frei werdende Gas controliren. So wurde in einem Versuch mit einer Magnesiumkathode und Wasserstoff vom Anfangsdruck 0,99 mm (auf 0° reducirt) derselbe Strom von 960 Mikroamp. erst 15' mit dem Platindraht *A* als Anode, dann 35' unter Natriumentwicklung, dann wieder 15' lang mit *A* als Anode angewandt. Hier war das occludirte Gas schon so weit ausgetrieben, dass bei Anwendung von *A* als Anode, also ohne Natriumentwicklung, gar keine merkliche Druckabnahme eintrat. Aus dem Volumen des Gases, sowie seinem Druck und seiner Temperatur vor und nach dem Versuch — im letzteren Falle bestimmt nach Abkühlung auf Zimmertemperatur — konnte die absorbirte Wasserstoffmenge, aus dem Reductionsfactor des den Strom messenden Galvanometers die entwickelte Natriummenge gefunden werden. Es ergab sich, dass 0,480 mg Na 0,0146 mg H₂, oder 1 mg Na 0,030 mg H₂, oder 1 Vol. Na 333 Vol. H₂ (bei 0° und 76 c. gemessen) aufgenommen hatten. Bei Bildung der Verbindung Na₃H hätte 1 mg Na 0,0217 mg H₂ aufgenommen.

Bei 300°, bei welcher Temperatur das Natrium entwickelt wurde, ergab sich die Absorption schwächer, und zwar mit sehr unsicherer Schätzung über die Temperatur des Apparates im Mittel aus zwei Versuchen so, dass 1 mg Na 0,017 mg H₂ aufnahm.

Diese Zahlen sollen nur zur Orientirung dienen, was für den vorliegenden praktischen Zweck genügt; genaue Bestimmung der Absorption des H₂ durch Na lag nicht in meiner Absicht.

§ 4. Eine Absorption des Stickstoffs habe ich unter den gleichen Umständen nicht nachweisen können; Stickstoff wird also unter den benutzten Versuchsbedingungen jedenfalls in sehr geringem Maasse von Natrium absorbirt; es bildet sich hier nicht in merklicher Menge die von Salet¹⁾ beschriebene Verbindung des Stickstoffs mit Natrium.

Will man daher durch die beschriebene Methode möglichst gasfreies Natrium in ein Geissler'sches Rohr ein-

1) G. Salet, Pogg. Ann. 158. p. 332. 1876.

führen, so empfiehlt es sich, das Metall in einer Stickstoffatmosphäre zu entwickeln, welche überdies sehr dünn genommen werden kann.

§ 5. Mit der Entwicklung des Natriums an einer Glasanode ist eine Erscheinung verbunden, welche für die Glimmentladung nicht ohne Interesse ist und am sichersten in Wasserstoffgas von etwas höherem Druck (von 6 mm ab aufwärts) beobachtet wird. Man bemerkt nämlich dabei um das negative Glimmlicht herum eine breite gelbe Aureole von Natriumdampf, welcher durch die Kathodenstrahlen erleuchtet wird. Diese Aureole verschwindet auf der Stelle, wenn der Platindraht *A* zur Anode gemacht, also kein Natrium neu entwickelt wird und tritt sofort wieder hervor, wenn man den Strom am Glase in das Gas eintreten lässt; sie rührt also unzweifelhaft her von Natriumtheilchen, welche an der Anode frei geworden im Sinne des positiven Stromes fortgeführt werden.

Mit abnehmendem Gasdrucke wird die Aureole breiter und matter, und bei hinreichend kleinem Druck ist nichts mehr von ihr zu bemerken.

Auf ganz anderem Wege haben schon Reitlinger und Wächter¹⁾ die Fortführung von „Anodentheilchen“ bei electrischen Flaschenfunken beobachtet und auch gefunden, dass die Quantität der unter sonst gleichen Umständen fortgeführten Anodentheilchen mit abnehmendem Luftdrucke abnimmt, während die Quantität der fortgeführten Kathodentheilchen (Zerstäuben der Kathode) mit abnehmendem Luftdrucke zunimmt.

Ob diese Erscheinung eine secundäre ist oder mit der Strombildung enge zusammenhängt, bleibt, wie bei so vielen die Glimmentladung betreffenden Erscheinungen, vorläufig dahingestellt.

§ 6. Zur Aufzehrung der letzten Sauerstoffreste ist nur eine sehr geringe Natriummenge erforderlich, zu deren Entwicklung ich ein kleines, durch 3 Bunsen'sche Elemente getriebenes Stöhrer'sches Inductorium von 25 mm Schlagweite in Luft zwischen Spitzen praktisch hinreichend fand.

1) Fr. Wächter, Wied. Ann. 17. p. 926. 1882.

Als die Luft im Apparat auf 0,09 mm verdünnt war, zeigte sich bei 390 Stromunterbrechungen in der Minute nach $1\frac{1}{2}$ stündiger Wirkung des Stromes das gelbe Licht, und war nach einer weiteren halben Stunde hellgelb geworden. Wurde alsdann Stickstoff von 2,3 mm Druck eingelassen, so verschwand zunächst das gelbe Licht, aber nach 20 Minuten langer Wirkung des Stromes war es wieder vorhanden, war also der letzte Sauerstoffrest aufgezehrt. Bei diesen Versuchen war zur Abhaltung des Schliessungsstromes eine kleine Luftstrecke eingeschaltet. Die beschriebene Methode der Sauerstoffentziehung ist also anwendbar auch wenn ein vielgliedriger Accumulator nicht zur Verfügung steht.

Ueber das Kathodengefälle bei der Glimmentladung.

§ 7. In einem früheren Aufsatze¹⁾ habe ich gezeigt, dass das Kathodengefälle bei der Glimmentladung — d. i. die Potentialdifferenz zwischen der Kathode und einem Punkt der äusseren sichtbaren Grenze des negativen Glimmlichtes — in schwach feuchtem Stickstoff einen constanten Werth zeigt, welcher auch durch längere Anwendung des Glimmstromes nicht verändert wird, dass dagegen in trockenem Stickstoff das Kathodengefälle grösser ist und erheblich ansteigt, wenn man den Glimmstrom längere Zeit hindurch wirken lässt. So ergab sich das „normale Kathodengefälle“, d. i. das Kathodengefälle bei nicht ganz mit Glimmlicht bedeckter oder unendlich grosser Kathode für Platinkathoden in schwach feuchtem Stickstoff constant zu 260 Volts, in trockenem Stickstoff zu 340 und durch fortgesetzten Strom bis auf 410 Volts wachsend.

Es wurde gezeigt²⁾, dass das letztere Verhalten von einer durch den Strom bewirkten chemischen Veränderung des Gasinhaltes herrührt, herbeigeführt durch eine Reaction zwischen dem Stickstoff und den ihm beigemengten Verunreinigungen; unter diesen wurde der Sauerstoff hervorgehoben und daran erinnert, dass derselbe auch bei den Erscheinungen des Nachleuchtens im Stickstoff eine wesentliche Rolle spielt.

1) E. Warburg, Wied. Ann. 31. p. 545. 1887.

2) E. Warburg, l. c. p. 563. § 15—17.

Eine definitive Entscheidung über die Natur der wirksamen Verunreinigung konnte nicht gewonnen werden.

Durch Anwendung der vorstehend beschriebenen Methode habe ich nun festgestellt, dass in der That der Sauerstoff die bei der erwähnten Erscheinung wirksame Verunreinigung ist: wenn durch Anwendung des nascirenden Natriums der letzte Sauerstoffrest fortgeschafft ist, ergibt sich das Kathodengefälle in trockenem Stickstoff völlig constant, von der Stromdauer unabhängig und kleiner, als in schwach feuchtem Stickstoff.

§ 8. Will man dieses Resultat rein erhalten, so ist es aus weiter unten zu erörternden Gründen (§ 12) durchaus nöthig, das Natrium, nachdem es seine Dienste gethan hat, von der Kathode und dem ganzen von der Glimmentladung durchsetzten Raum *BK* zu entfernen. Zu diesem Zwecke bringe ich, nachdem einige Milligramm Natrium entwickelt sind, den ganzen oberen Theil des Apparates in einen Thermostaten, aus welchem nur der untere Ansatz *BC* herausragt und halte den oberen Theil zwei bis drei Stunden lang auf 250 — 300°. *BC* bleibt dann kalt und dorthin destillirt das Natrium aus dem oberen zur Glimmentladung dienenden Raum. Hat alsdann der Apparat wieder Zimmertemperatur angenommen, so erhält man völlig constante, von der Stromdauer unabhängige Werthe des Kathodengefalles; fortschreitende chemische Reactionen finden also jetzt nicht mehr statt.

§ 9. Die Messung des Kathodengefalles geschah in der früher¹⁾ beschriebenen Weise, wobei der Platindraht *S* als Sonde diente. Die Aichung des Electrometers bewerkstelligte ich diesmal nicht durch eine Batterie Beetz'scher Trockendaniells, welche stets mit der Zeit unbrauchbar wird, sondern durch eine Batterie von 144 Helmholtz'schen Calomel-elementen, welche sich ausgezeichnet bewährte; ihre Constanz wurde nach Beendigung der Versuche controllirt.

§ 10. Der Stickstoff wurde bereitet, indem Luft durch zwei mit alkalischer Pyrogallussäure gefüllte Liebig'sche Kugelapparate geleitet und von dem letzten Sauerstoffrest durch Natrium befreit wurde. Ich besitze eine Anzahl von

1) E. Warburg, l. c. p. 549. § 4—9.

Apparaten, wie die Fig. 1 sie darstellt, welche nach Herichtung von der Pumpe abgeschmolzen sind.

Vor der definitiven Füllung wurde stets durch längere Anwendung eines stärkeren Stromes die Kathode von occludirtem Gas möglichst befreit. Der Druck p wurde jedesmal an der Töpler-Hagen'schen Pumpe vor dem Abschmelzen bestimmt. e bedeutet immer das Kathodengefälle, E die Potentialdifferenz der Electroden in Volts, i die Stromstärke in Mikroampères.

Apparat I enthält eine 2 mm starke Platinkathode in Stickstoff vom Druck $p = 1,90$ mm. Es ist $e = 239$, $E = 321$. Eine Aenderung dieser Werthe wurde in 44 Tagen nicht beobachtet. Durch längere Anwendung eines stärkeren Stromes $i = 1070$ ging das Kathodengefälle vorübergehend um einige Volts in die Höhe, was von einer Erwärmung der Kathode herrührt.

Apparat II, Stickstoff vom Druck 2,51 mm enthaltend, sonst wie I eingerichtet, zeigt constant $e = 226$, $E = 311$.

Quecksilberdampf ist in I und II nicht zugegen, in Anwesenheit desselben fand ich in sauerstofffreiem Stickstoff $e = 230 - 235$.

Apparat III enthält Stickstoff, der nicht mit Natrium behandelt ist, vom Druck 1,98 mm und in *BC* Phosphorsäureanhydrid. Es ist hier e auf 410 Volt gewachsen und wächst noch vorübergehend etwas weiter durch Anwendung länger dauernden Stroms.

In schwach feuchtem Stickstoff ist nach früheren Versuchen für Platinkathoden $e = 260$.¹⁾

Apparat IV enthält eine 1,7 mm dicke Magnesiumkathode in Stickstoff vom Druck 1,25 mm. 25 Tage lang wurde unverändert $e = 191$, $E = 224$ gefunden, wobei die Stromstärke von 356—1530 ohne Aenderung von e variiren konnte. Um die Einwirkung eines sehr lange dauernden Stromes kennen zu lernen, leitete ich 6 Stunden lang den Strom 971 durch den Apparat; es blieb $e = 191$, $E = 224$. Als darauf $1\frac{1}{2}$ Stunden lang der stärkere Strom 2770 gewirkt hatte, war e auf 185, E auf 220 hinuntergegangen. Nach 17 Tagen war $e = 187$.

1) E. Warburg, l. c. p. 568.

Apparat V, wie Apparat IV eingerichtet, enthält Stickstoff vom Druck 2,29 mm und zeigt $e = 223$.

In nicht mit Natrium behandeltem Stickstoff wuchs auch bei Magnesiumkathoden das Kathodengefälle mit der Stromdauer und erreichte den Werth 316 Volts.

Aus diesen Angaben ist ersichtlich, dass auch in sauerstofffreiem Stickstoff Drähte aus demselben Metall procentisch nicht unerheblich verschiedene Werthe des Kathodengefalles zeigen. Die Ursache dieser Unterschiede kann ich nicht mit Sicherheit angeben; mitspielen mag der Umstand, dass das nach § 5 durch den Strom an die Kathode hingeführte Natrium, nachdem es in der § 8 beschriebenen Weise fortgeschafft ist, gewöhnlich eine sichtbare Spur auf der Kathode und damit diese verunreinigt zurücklässt. Man könnte dies durch Anwendung von zwei Kathoden vermeiden, deren eine ausschliesslich zur Natriumentwicklung benutzt wird.

Im Mittel beträgt nach den obigen Versuchen das Kathodengefälle in sauerstofffreiem, trockenem Stickstoff:

für Platinkathoden 232 Volts,

„ Magnesiumkathoden 207 „

Auch bei anderen als den beschriebenen Versuchen fand ich Werthe, welche sich nicht weit von diesen Mittelwerthen entfernen.

§ 11. Die Veränderung, welche der Strom in schwach sauerstoffhaltigem Stickstoff hervorbringt, und welche sich durch die grosse Steigerung des Kathodengefalles kundgibt, dürfte hiernach auf Bildung von Oxydationsstufen des Stickstoffs beruhen. Wenn bei Gegenwart von Wasserdampf das Kathodengefälle sich in sauerstoffhaltigem Stickstoff constant zeigt, so ist dabei zu erinnern, dass in Gegenwart von Wasserdampf sich andere Körper bilden. So wird Stickoxyd in O_2 bei Abwesenheit von H_2O zu Untersalpetersäure (bez. N_2O_3), bei Gegenwart von H_2O grösstentheils zu Salpetersäure HNO_3 oxydirt.

§ 12. Ist Natrium an den Electroden gegenwärtig, so werden kleinere Werthe des Kathodengefalles gefunden; darauf kann man verschiedene Unregelmässigkeiten zurückführen, welche man erhält, wenn Natrium in dem oberen Theil des Apparates vorhanden ist; daher die Nothwendig-

keit, das Natrium von hier zu entfernen. Die Erscheinungen, welche man bei Gegenwart von Natrium an der Kathode erhält, sind nicht ohne Interesse und sollen für den Fall einer Magnesiumkathode in Stickstoff kurz beschrieben werden, da sie hier sehr regelmässig verlaufen.

Entwickelt man mehrere Stunden lang Natrium, indem der untere Theil des Apparates sich in dem auf 300° erhitzten Amalgam befindet, so sinkt das Kathodengefälle auf ungefähr 60 Volts, die Potentialdifferenz der Electroden auf 94 Volts; diese kleinen Werthe, weitaus die kleinsten, welche ohne Glühen der Kathode bis jetzt beobachtet sind, halten sich unverändert, so lange Natrium entwickelt wird. Man kann diese kleinen Werthe auch erhalten, wenn man das fertig entwickelte Natrium durch Erhitzen an die Kathode destilliren lässt; allein die letztere wird bei diesem Verfahren leicht verdorben. Hat man durch das erste Verfahren den kleinen Werth des Kathodengefalles hergestellt und lässt nun auf Zimmertemperatur abkühlen, indem man den Strom unterbricht, so findet man in der Kälte, natürlich bei Benutzung der Anode *A*, zuerst den kleinen Werth wieder; derselbe steigt aber jetzt bald, indem durch den Strom nunmehr Natrium von der Kathode entfernt und nicht durch neues ersetzt wird, um bei einem Werth stehen zu bleiben, der erheblich kleiner ist, als der nach völliger Entfernung des Natriums erhaltene.

Zuweilen beobachtet man dabei die auf den ersten Blick auffällige Erscheinung, dass das negative Glimmlicht sich bei gesteigerter Stromstärke nicht in die Länge dehnt, sondern auf den Natrium enthaltenden Theil der Kathode beschränkt bleibt, dabei aber unter wachsendem Kathodengefälle in die Dicke stark wächst und sich in eine grüne Aureole verliert, in welcher ich nur die Stickstoffdoppellinien von den Wellenlängen 515 und 523 erkennen konnte. Man hat also die nur scheinbare Anomalie, dass bei nicht ganz mit Glimmlicht bedeckter Kathode das Kathodengefälle mit der Stromstärke wächst. So erhielt ich in einem Apparat, in welchem der Druck des Stickstoffs 1,25 mm betrug, für:

$i = 251$	552	1432	3945
$e = 145$	163	190	244

Dabei war die Kathode nur ungefähr zur Hälfte mit Glimmlicht bedeckt. Ich habe diesen Apparat über ein Jahr lang beobachtet und immer wieder, trotz öfterer Anwendung des Stromes, dieselben Werthe erhalten.

§ 13. Ein Apparat VI enthält eine Magnesiumkathode in electrolytisch dargestelltem Wasserstoff, aus welchem Sauerstoff und Wasserdampf durch Natrium entfernt und letzteres alsdann aus dem Raum um die Electrode nach § 7 fortgeschafft ist; es ist constant $e = 168$.

In electrolytisch dargestelltem Sauerstoff von 1 mm Druck fand ich für Magnesium $e = 310$, wobei das Spectrum des negativen Glimmlichts die Kohlenoxydbanden zeigte. In electrolytisch dargestelltem Wasserstoff von 4 mm Druck, dem 2,4 Volumprocente Sauerstoff beigemischt waren, ergab sich $e = 240$, sank, als der Sauerstoffgehalt auf 0,8 Volumprocente herabgemindert wurde, auf 216, ging aber ohne Reinigung durch Natrium nicht unter 200 hinab. Also auch hier sind sehr kleine Quantitäten Sauerstoff von erheblichem Einfluss auf das Kathodengefälle.

In meiner früheren Arbeit wurde für Magnesiumkathoden bei 4,2 mm Druck in Wasserstoff, welcher aus sogenanntem chemisch reinem Zink bereitet war, $e = 168$ gefunden.¹⁾ Das damals benutzte Gas war also in hohem Grade sauerstofffrei; in der That war der Apparat mit dem aus Zink dargestelltem Wasserstoff mehrfach bei vollem Atomsphärendruck gespült worden.

Dass mit abnehmendem Druck das Kathodengefälle im Wasserstoff ein wenig steigt,²⁾ rührt wahrscheinlich daher, dass das negative Glimmlicht bei gleichem Druck im Wasserstoff viel dicker ist, als im Stickstoff, und daher schon bei ziemlich hohen Drucken der Einfluss der Glaswände beginnt, wie an deren grüner Fluorescenz erkannt wird.

Für Platinkathoden in sauerstofffreiem Wasserstoff kann man nach dem Vorstehenden den Werth aus meiner älteren Arbeit³⁾ annehmen, welcher ungefähr 300 Volts beträgt.

1) E. Warburg, l. c. p. 588.

2) E. Warburg, l. c. p. 588.

3) E. Warburg, l. c. p. 581.

§ 14. Ich habe früher¹⁾ die Ansicht ausgesprochen, der Ursprung des grossen Kathodengefälles oder der grossen Arbeit, welche an der Kathode geleistet wird, sei darin zu suchen, dass an ihrer Oberfläche entgegen der Contact- oder katalytischen Wirkung ihrer Substanz, eine Zersetzung vor sich gehe. In der That scheint eine Beziehung zu bestehen zwischen der Grösse des Kathodengefälles in Wasserstoff für die verschiedenen Metalle und deren Vermögen, die Verbindung des Wasserstoffs und des Sauerstoffs unterhalb der normalen Verbindungstemperatur einzuleiten. A. Berliner²⁾ fand dieses Vermögen besonders stark bei Platin und Palladium, beobachtete es auch bei Silber, Eisen, Kupfer, konnte aber bei Zink und Aluminium nichts davon bemerken. Das Kathodengefälle im Wasserstoff andererseits ist am grössten für Platin und Silber — ungefähr 300 Volts —, am kleinsten für Aluminium und Magnesium (191³⁾ und 168 bezüglich); bei Zink, Eisen, Kupfer wächst es, wenn durch Zerstäubung die Metalloberfläche von Oxyd befreit wird.

Fragt man aber weiter nach der Art der chemischen Zersetzung, welche an der Kathode stattfindet, so stösst man auf Schwierigkeiten. Auf Grund der Beobachtungen über das Kathodengefälle in nicht ganz reinem Stickstoff habe ich früher die Frage aufgeworfen, ob in einem absolut reinen Gase das grosse Kathodengefälle überhaupt vorhanden sei.⁴⁾ Nach der vorliegenden Untersuchung ist von allen in Betracht kommenden, in kleiner Menge gegenwärtigen Verunreinigungen nur der Sauerstoff von erheblichem Einfluss auf das Kathodengefälle; dass die anderen fremden Beimengungen nur eine geringe Rolle spielen, scheint aus der jedenfalls sehr geringen Veränderlichkeit des Kathodengefälles mit dem Druck hervorzugehen, sofern bei höheren Drucken die fremden Beimengungen procentisch in geringerer Menge vorhanden sind. Es liegt daher kein Grund mehr vor, die Existenz des grossen Kathodengefälles in einem absolut reinen Gase zu bezweifeln, und es fragt sich nun, welche che-

1) E. Warburg, l. c. p. 591.

2) A. Berliner, Wied. Ann. 35. p. 798. 1888.

3) E. Warburg, l. c. p. 579.

4) E. Warburg, l. c. p. 593.

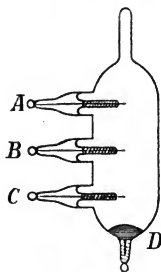
mische Zersetzung oder Dissociation in einem reinen Gase an der Kathode angenommen werden kann. Die Annahme einer Dissociation der zweiatomigen Molecüle H_2 , N_2 in ihre beiden Atome genügt nicht, wenn das grosse Kathodengefälle auch in dem einatomigen Quecksilberdampf stattfindet.

§ 15. Die Glimmentladung im Quecksilberdampf wurde ihrer äusseren Erscheinung nach zuerst von A. Schuster¹⁾ studirt, nach welchem dunkler Raum und Schichten im Quecksilberdampf nicht vorkommen. Das Kathodengefälle im Quecksilberdampf, über welches keine Bestimmungen vorliegen und das hier von principieller Bedeutung ist, habe ich in dem Fig. 2 dargestellten Apparat untersucht. Derselbe enthält bei *D* tropfbares Quecksilber, bei *A*, *B*, *C* eingeschmolzene Platindrähte von der Einrichtung der Drähte *S*, *A* Fig. 1.

Es beträgt die Entfernung zwischen:

<i>A</i> und <i>B</i>	<i>B</i> und <i>C</i>	<i>C</i> und der Oberfläche <i>D</i>
41 mm	34 mm	22 mm

Der äussere Durchmesser des Rohres ist $57\frac{1}{2}$ mm. Der mit der Pumpe verbundene Apparat wurde im Thermostaten auf 300° erwärmt, möglichst luftleer gemacht und alsdann von der Pumpe abgeschmolzen. Bei den Versuchen wurde er in einem mit Glimmerfenster versehenen Thermostaten auf Temperaturen zwischen 150° und 195° erwärmt.



$\frac{1}{5}$ nat. Gr.

Fig. 2.

§ 16. Was zunächst die Lichterscheinung anlangt, so erhielt ich, wenn der 3 mm lange, 0,3 mm dicke Platindraht *C* Kathode war, bei einem Druck des Quecksilberdampfes von 4 mm einen dunkeln Raum; mit zunehmendem Druck (bis zu 14 mm) verkleinert sich derselbe, zuweilen erhielt ich dabei zwei kleine Schichten an der Kathode, zuweilen verschwanden hier dunkler Raum und Schichten ganz, und dann fiel im Vergleich zu dem Verhalten der Gase N_2 , H_2 wenig Asymmetrie der Lichterscheinung bezüglich der Electroden in die

1) A. Schuster, Proc. Roy. Soc. 37. p. 318. 1884.

Augen. Gleichwohl war Asymmetrie vorhanden. Die Kathode war auf allen Seiten von einer gleichmässig hellen Lichthaut umgeben, an der Anode war die helle Lichthaut vorzugsweise an der der Kathode zngewandten Seite vorhanden. Die zusammenhängende, stark ausgebauchte Lichtmasse, welche die Electroden verband, war an der Kathode anders, als an der Anode gestaltet.

Möglicherweise entstanden in meinen Versuchen dunkler Raum und Schichten nach A. Schuster¹⁾ durch den kleinen im Apparat zurückgebliebenen Luftrest, dessen Sauerstoff allerdings durch den Quecksilberdampf beseitigt war (§ 2). Uebrigens waren die von Schuster benutzten Röhren, nach der photographischen Darstellung der Lichterscheinung²⁾ zu urtheilen, viel enger als das meinige; grössere Röhrenweite begünstigt aber wegen der mit ihr verbundenen tieferen Temperatur des stromdurchflossenen Gases die Entwicklung des dunklen Raumes. Asymmetrie ist auch in allen von Schuster gegebenen Photographieen zu bemerken.

§ 17. Das negative Glimmlicht zeigte das Linienspectrum des Quecksilberdampfs, das positive Licht hingegen in meinem weiten Rohr bei der benutzten verhältnissmässig schwachen Stromdichte ein völlig continuirliches Spectrum, in welchem ich keine Linien bemerken konnte und welches sich mit zunehmender Temperatur zu verbreitern schien; nur die helle Lichthaut auf der Anode zeigte die Linien. Da bekanntlich das positive Quecksilberdampflicht in capillaren Röhrentheilen das Linienspectrum zeigt, so beruht der beschriebene Unterschied im Spectrum des positiven und negativen Lichts in meinen Röhren lediglich auf dem Unterschied der Temperatur. *Bei hinreichend tiefer Temperatur ist also das Phosphoreszenzspectrum des Quecksilberdampfs ein continuirliches*; es scheint von Interesse, den Uebergang des continuirlichen in das Linienspectrum näher zu studiren und dabei festzustellen, ob das continuirliche Spectrum wirklich dem Quecksilberdampf angehört oder mittelbar durch die Luftreste entsteht, eine Möglichkeit, welche man vorläufig im Auge behalten muss.

1) A. Schuster, l. c. p. 320.

2) A. Schuster, l. c. plate 4.

§ 18. Was nun das Kathodengefälle anlangt, so zeigte sich in Bezug auf dieses Asymmetrie der Electroden, mochte dieselbe bezüglich der Lichterscheinung in die Augen fallen oder nicht.

Bei 175° , bei welcher Temperatur der Druck des gesättigten Quecksilberdampfs 7,7 mm beträgt, war die Potentialdifferenz zwischen der Kathode *C* und der Sonde *B* 464 Volts bei der Stromstärke 149. Das Glimmlicht bedeckte die kurze Kathode ganz, das Kathodengefälle war also nicht normal und wuchs dementsprechend bei Steigerung der Stromstärke auf 256 bis zu 572 Volts. In beiden Fällen betrug die Potentialdifferenz zwischen der Anode *A* und der Sonde *B* 192 Volt. Der verhältnissmässig hohe Werth des positiven Gefälles beim Quecksilberdampf im Vergleich zu dem Verhalten von H_2 und N_2 beruht zum Theil wohl darauf, dass beim Quecksilberdampf die ganze positive Bahnstrecke hell leuchtete, während bei N_2 und H_2 in meinen Apparaten das positive Licht sich auf die Lichthaut an der Anode beschränkt; verbreitert sich, was zuweilen geschieht, diese Lichthaut, so wächst auch hier das positive Gefälle erheblich an.

Um einen Anhalt über das normale Kathodengefälle für Quecksilberdampf zu gewinnen, benutzte ich die Quecksilberfläche *D* als Kathode, welche durch einen eingeschmolzenen Platindraht Verbindung nach aussen hatte. *B* diente als Anode und ich regulirte die Stromstärke so, dass *D* nicht ganz, gewöhnlich fast ganz, mit negativem Glimmlicht bedeckt war. In der folgenden Tabelle bedeutet *t* die Temperatur, *p* den nach der Formel von Hertz ¹⁾ berechneten Druck des gesättigten Quecksilberdampfes, *e* die Potentialdifferenz zwischen der Kathode *D* und der Sonde *C*, *E*—*e* die Potentialdifferenz der positiven Bahnstrecke zwischen *B* und *C*, *i* den Strom in Mikroampères.

<i>t</i>	154°	156	160	160	161	162	164	190	192
<i>p</i>	3,5	3,7	4,4	4,4	4,6	4,7	5,1	13,1	14,0
<i>e</i>	352	348	341	338	344	337	335	337	344
<i>E</i> — <i>e</i>	—	110	103	103	87	97	105	115	123
<i>i</i>	630	192	650	362	277	288	362	630	555.

1) H. Hertz, Wied. Ann. 17. p. 199. 1882.

Das normale Kathodengefälle ändert sich jedenfalls nach dieser Tabelle nur wenig mit dem Druck, indem es für $p = 4,4$ sowohl als für $p = 13-14$ mm 340—341 Volts beträgt. Daraus schliesse ich, dass dasselbe nicht von dem Luftrest herrührt, sondern dem reinen Quecksilberdampf zuzuschreiben ist. Uebrigens ist das normale Kathodengefälle jedenfalls etwas kleiner, als 340, da der Raum zwischen Sonde und Kathode einen nicht unbedeutenden Theil der positiven Bahnstrecke enthält. Wenn man also das Kathodengefälle aus der Dissociationshypothese erklären will, so muss man, da dasselbe auch im einatomigen Quecksilberdampf stattfindet, eine Dissociation höherer Ordnung annehmen, bei welcher das Gasatom in weitere Bestandtheile zerfiele. Es sind aber bis jetzt keine Thatsachen bekannt, welche eine derartige Annahme unterstützen könnten.

§ 19. Die Resultate, welche aus meiner älteren zusammen mit der vorliegenden Untersuchung über das normale Kathodengefälle hervorgehen, lassen sich der Hauptsache nach wie folgt zusammenfassen.

Sauerstoff, in kleiner Menge dem Stickstoff oder Wasserstoff beigemengt, treibt durch die fortschreitende chemische Reaction, welche unter dem Einfluss des Stromes zwischen ihm und diesen Gasen stattfindet, das Kathodengefälle in letzteren stark in die Höhe. Daher wächst es in trockenem, sauerstoffhaltigem Stickstoff mit der Stromdauer und kann für Platinelectroden den hohen Werth von 410 Volts erreichen. Wasserdampf, in geringer Menge dem sauerstoffhaltigen Stickstoff beigemengt, hindert jene Reaction und lässt das Kathodengefälle nicht über 260 Volts wachsen. Befreit man den trockenen Stickstoff durch nascirendes Natrium von dem letzten Sauerstoffrest, so erhält man constante, von der Stromdauer unabhängige Werthe des Kathodengefalles, welche kleiner sind, als die schwach feuchtem Stickstoff entsprechenden.

Andere Beimengungen, in kleiner Quantität gegenwärtig, beeinflussen das Kathodengefälle nur unbedeutend, wie aus der Unabhängigkeit desselben vom Druck geschlossen wird. Es findet daher auch in reinen Gasen statt, ist bei unendlich grosser Kathode und unendlicher Ausdehnung des Gasrau-

mes, soweit die Versuche reichen, von der Stromstärke und dem Gasdruck unabhängig und nur durch die chemische Natur des Gases und der Kathode, sowie den physikalischen Zustand der letzteren bedingt; es ist in Volts im Mittel gefunden:

	für Platin	Magnesium
in O ₂ freiem N ₂	232	207
„ „ „ H ₂	300	168.

Im Wasserstoff zeigen die Metalle im allgemeinen um so höheres Kathodengefälle, in je höherem Grade sie das Vermögen besitzen, die Verbindung des Wasserstoffs und Sauerstoffs unterhalb der Verbrennungstemperatur einzuleiten. Dieses Verhalten ist der Ansicht günstig, dass das grosse Kathodengefälle oder die grosse Arbeit, welche an der Kathode geleistet wird, daher rührt, dass an ihrer Oberfläche, entgegen der Contactkraft, eine chemische Zersetzung vor sich geht. Da aber das grosse Kathodengefälle auch in dem einatomigen Quecksilberdampf stattfindet, so müsste man eine Dissociation höherer Ordnung annehmen, bei welcher ein sogenanntes Gasatom in weitere Bestandtheile zerfiele. So lange diese Annahme nicht durch weitere Thatsachen gestützt ist, kann die Dissociationshypothese zur Erklärung des Kathodengefalles als hinreichend begründet nicht betrachtet werden.

Freiburg i. B., 25. Febr. 1890.

II. *Ueber Electricitätsleitung fester und geschmolzener Salze; von L. Graetz.*

1. Das electricische Leitungsvermögen geschmolzener und fester Salze ist bisher noch wenig zum Gegenstand genauer Untersuchungen gemacht worden, obwohl seine Bestimmung in manchen Punkten interessante Aufschlüsse verspricht, in einigen sie bereits geliefert hat.

Die in den letzten Jahren zu grösserer Anschaulichkeit gelangte Theorie der Electrolyse von Clausius, die zu den neuen Vorstellungen über die Natur der Salzlösungen geführt hat, beansprucht allgemeine Gültigkeit für jede electrolytisch leitende Substanz, sodass nach ihr aus der blossen Thatsache der electrolytischen Leitung auf das Vorhandensein von freien Ionen geschlossen werden muss. Gerade in dieser Richtung sind von dem Studium der Leitung geschmolzener und fester Salze noch wichtige Aufschlüsse zu erwarten, wovon im Folgenden die Rede sein wird. Dass trotzdem die Untersuchung dieses Gebietes noch eine spärliche ist und noch wenig Resultate geliefert hat, liegt einerseits an der Schwierigkeit der Herstellung und Messung hoher Temperaturen, andererseits an der Schwierigkeit der Vermeidung der hier oft sehr beträchtlichen Polarisation. Das allgemeine Gesetz, welches zuerst Faraday¹⁾ aus den Untersuchungen in diesem Gebiete erschlossen hatte, dass zur electrolytischen Leitung der flüssige Zustand der Substanzen nothwendig sei, dass in dem Moment der Erstarrung alle Körper ihr electricisches Leitungsvermögen verlieren, dieses Gesetz hat sich nicht als zutreffend erwiesen, indem bei den meisten Salzen auch weit unter dem Erstarrungspunkt die Leitungsfähigkeit noch eine beträchtliche, jedenfalls bequem messbare ist, bei manchen sogar der Schmelzpunkt durchaus kein ausgezeichnete Punkt im Verlauf des Leitungsvermögens ist.

1) Faraday, Exp. Res. No. 394. Deutsche Uebersetzung von Kallischer 1. p. 101. 1889.

Es findet nicht einmal — und zwar bei keinem der von mir untersuchten Salze — ein plötzlicher Sprung in dem Leitungsvermögen statt beim Erstarren der Substanz, wie es vor kurzem Fousserieau¹⁾ behauptet hat, vielmehr lässt sich stets eine stetige Abnahme der Leitungsfähigkeit mit der Temperatur verfolgen, eine Abnahme, die allerdings häufig in der Nähe des Schmelzpunktes eine rapide wird, aber sich durch Uebung und zweckmässige Einrichtung der Beobachtungen sehr sicher verfolgen lässt.

Während Faraday an einer grossen Menge von Salzen seine Ansicht qualitativ prüfte, sind seit dieser Zeit nur sehr wenige Salze in quantitativer Weise in dieser Hinsicht untersucht worden, namentlich mit Vermeidung der Polarisaton. Messende Resultate über die Leitung der Salze beim Schmelzpunkt liegen zuerst von F. Braun²⁾ vor, dessen quantitative Bestimmungen des Leitungsvermögens k , obwohl als Mittel aus zum Theil ziemlich weit auseinandergehenden Messungen dargestellt, doch in einigen Fällen sehr gut mit neueren Beobachtungen übereinstimmen, während allerdings seine Temperaturangaben, wie mir scheint mit einigem Recht, von Carnelley³⁾ beanstandet wurden. Völliges Zutrauen verdienen allerdings auch die von letzterem bestimmten Schmelzpunkte nicht, da sie in sehr indirecter Weise ermittelt wurden. Braun fand folgende Werthe für $k \cdot 10^8$ (bezogen auf Hg) bei den angegebenen Schmelztemperaturen t :

PbCl ₂	$k \cdot 10^8 = 25300$	$t = 580^\circ$	t (nach Carnelley) 498
NaNO ₃	11475	314	319
AgNO ₃	8688		218
—, eben erstarrt	4120		
JK	< 11500	666	634
ClK	viel > 8660	730	734
ClNa	8660	960	772
KNO ₃	6500	342	339
Na ₂ SO ₄	3680	1280	861
SrCl ₂	2260	910	825
Na ₂ CO ₃	2150–2260	920	814
K ₂ CO ₃	2150	1150	834
ZnCl ₂	85,9	262	
„ eben erstarrend	8,68		

1) Fousserieau, Compt. rend. 98. p. 1325. 1884.

2) F. Braun, Pogg. Ann. 154. p. 190. 1875.

3) Carnelley, Journ. of Chem. Soc. 29. p. 489. 1876; 33. p. 273. 1878.

Für Chlorblei, Bromblei, Jodblei fand E. Wiedemann¹⁾, dass sie auch im erstarrten Zustande noch verhältnissmässig gut leiten und gab einige quantitative, allerdings nicht zur Bestimmung von k ausreichende Messungen. Später fand Ayrton²⁾ für Chlorblei dasselbe.

Die ersten Messungen mit Wechselströmen wurden von W. Kohlrausch³⁾ an Chlorsilber, Bromsilber, Jodsilber ausgeführt und zwar bei Temperaturen, die bis zu 600—700° gingen. Es zeigte sich, dass der Schmelzpunkt beim Jodsilber durchaus kein ausgezeichneter Punkt für das Leitungsvermögen ist, während bei den beiden anderen Haloiden sich die Leitung in der Nähe des Schmelzpunktes zwar stetig, aber rapid ändert. Es ergab sich beim Schmelzpunkt die Leitungsfähigkeit von:

AgJ	$k \cdot 10^8 = 20400$	bei	$t = 550^\circ$
AgBr	" = 10000	"	$t = 420$
AgCl	" = 6667	"	$t = 487$

Weitere Beobachtungen mit Vermeidung der Polarisation wurden von Foussereau, dann von Bouty und Poincaré und von letzterem allein angestellt. Foussereau's Messungen⁴⁾ ergaben, auf dieselben Einheiten berechnet (Quecksilber = 1, Siemenseinheiten) für:

KNO ₃	$k \cdot 10^8 = 7166$	$(1 + 0,0098 (t - 350))$	(Schmelzpunkt 327°)
NaNO ₃	" = 6062	$(1 + 0,0063 (t - 350))$	(" 298°)
NH ₄ NO ₃	" = 3053	bei 154°, 4514 bei 188°	(" 158°)
KClO ₃	" = 2257	" 359°	(Schmelzpunkt)
ZnCl ₂	" = 2110	" 258°, 3253 bei 310°	(" 256°)

Diese Zahlen weichen zum Theil sehr erheblich von denen anderer Beobachter und von meinen ab. Auch die mehr qualitativen Angaben, dass bei allen untersuchten Salzen der Widerstand beim Erstarren bald um das 1000fache etwa vergrössert werde, wovon nur Chlorzink eine Ausnahme mache, habe ich nicht bestätigt finden können, sondern immer eine stetige, allerdings oft rasche Abnahme nach dem Erstarren bemerkt. Nach Foussereau leitet NaNO₃ schlechter

1) E. Wiedemann, Pogg. Ann. 154. p. 318. 1875.

2) Ayrton, Phil. Mag. (5) 6. p. 132. 1878.

3) W. Kohlrausch, Wied. Ann. 17. p. 642. 1892.

4) Foussereau, Compt. rend. 98. p. 1325. 1884; Ann. de chim. et phys. (6) 5. p. 357. 1885.

als KNO_3 , während alle anderen Bestimmungen für NaNO_3 ein besseres Leitungsvermögen geben. Für ZnCl_2 sind die Zahlen von Foussereau erheblich grösser als die von Braun und meine eigenen.

Bouty und Poincaré¹⁾ fanden durch sorgfältige Bestimmungen für flüssiges:

KNO_3	$k 10^8 = 6831 (1 + 0,005 (t - 350^\circ))$	} zwischen Schmelzpunkt und ca. 550°
NaNO_3	$" = 10320 (1 + 0,00497 (t - 350^\circ))$	

später Poincaré²⁾ allein für flüssiges:

KCl	$k 10^8 = 18000 (1 + 0,0066 (t - 750^\circ))$	zwischen 700 und 800°
NaCl	$" = 31500 (1 + 0,0064 (t - 750^\circ))$	" " " "

Dies sind alle bisher bekannten zahlenmässigen Angaben. Die Zusammenstellung zeigt, dass beinahe für jedes von verschiedenen Beobachtern untersuchte Salz ganz verschiedene Zahlen angegeben sind. Ausserdem liegt noch eine Reihe von zum Theil qualitativen, zum Theil zwar numerischen, aber nicht ohne weiteres verwertbaren Bestimmungen vor. Andrews³⁾ erhitze die Salze in einem Platintiegel, maass bei bestimmter Temperatur ihren Widerstand und liess sie erkalten, indem er dabei, ohne neue Temperaturmessungen, den Widerstand alle 15 Secunden nach Entfernung der Flamme maass. In dieser Weise fand er, dass KCl , KJ , KBr unterhalb ihres Schmelzpunktes fast sofort jedes Leitungsvermögen verlieren, während K_2CO_3 , KNO_3 , KClO_3 , K_2SO_4 auch im erstarrten Zustande noch lange leitend sind. Genauer ist wegen der Polarisation, wegen der unbekannten Capacität des Tiegels und wegen des unbekannten Abkühlungsvermögens daraus nicht zu entnehmen. Eine sehr grosse Zahl von zum Theil seltenen Salzen hat Hampe⁴⁾ im flüssigen und auch erstarrten Zustande untersucht, wobei er zwar auf möglichste Reindarstellung der Salze grosse Sorgfalt verwandte, aber in electrischer Beziehung erstens die Polarisation nicht beseitigte und zweitens sich vollständig auf qualitative Angaben

1) Bouty u. Poincaré, *Compt. rend.* **107.** p. 88 u. 332. 1888; *Ann. de chim. et de phys.* (6) **17.** p. 52. 1889.

2) Poincaré, *Compt. rend.* **109.** p. 174. 1889.

3) Andrews, *Proc. Edinb. Soc.* **13.** p. 275. 1884/85.

4) Hampe, *Chemiker-Zeitung* **11. 2.** p. 816. 1887.

beschränkte, die sich jedoch auch durch Messungen, bei denen keine Polarisirung störend auftritt, zum Theil modificiren. Von Interesse ist dabei unter anderem, dass flüssiges Berylliumchlorid nach Hampe sehr gut leitet, während es nach Nilson und Pettersson¹⁾ nicht leitet.

2. Bei den unten angeführten Messungen wurde wesentliches Gewicht darauf gelegt, die Salze in möglichst constanten und genau messbaren Temperaturen zu halten. Dies ist bei den hohen Temperaturen nur dann einigermaßen zu erreichen — falls nicht grosse Heizapparate zur Verfügung stehen — wenn die angewendeten Salze möglichst kleines Volumen einnehmen. Es wurden deshalb, nach verschiedenen anderen Versuchen, die Salze in kleinen Porzellannäpfchen von 2,8 cm Höhe und 2,2 cm Durchmesser geschmolzen. Diese Porzellangefässe standen in einem Sandbad, welches möglichst gleichmässig lange erhitzt wurde und nach Fortnahme der Flammen sich sehr langsam und gleichmässig abkühlte. In das Salz tauchten viereckige starke Platinelectroden von je 2,25 qcm Fläche, welche fast vor jedem Versuch platinirt wurden. Da durch die Zuleitungsdrähte, wenn sie frei in die Luft gehen, wie es bei den oben angeführten Versuchen grösstentheils der Fall war, rasch Wärme aus dem Salze fortgeführt wird und sich infolge dessen an den Electroden zuerst feste Salzsichten bilden, wodurch alle Resultate falsch werden, so wurde die Einrichtung getroffen, dass die Zuleitungsdrähte selbst auf ca. 20 cm Länge mit in dem Sandbade blieben. Es wurde zu dem Zwecke auf die Porzellannäpfchen ein Porzellandeckel gesetzt, welcher vier kleine Löcher enthielt. Durch zwei von diesen gingen die Electrodenstäbe hindurch, die ausserhalb des Deckels durch Schraubchen mit den Zuleitungsdrähten verbunden waren. Die letzteren wurden spiralförmig in das Sandbad gelegt. Durch die beiden anderen Löcher des Deckels gingen die Enden eines Thermoelementes, die ebenso mit den spiralförmig im Sandbad liegenden, zum Galvanometer führenden Drähten verbunden waren. Das Salz wurde geschmolzen und dann der Deckel mit den Electroden und

1) Nilson u. Pettersson, Wied. Ann. 4. p. 565. 1878.

dem Thermoelement aufgesetzt. Wenn alles erstarrt war, wurde die ganze Vorrichtung im Sandbade angeordnet, so dass das Salz sich möglichst in der Mitte des ganzen Bades befand. Bei dieser Anordnung konnte zwar nicht gesehen werden, ob das Salz im flüssigen oder im erstarrten Zustande sich befindet. Aber es wurde dadurch eine möglichst gleichartige Temperatur und ein möglichst gleichzeitiges Erstarren hervorgebracht. Die Schmelzpunkte der Substanzen wurden durch besondere Versuche mit offen schmelzendem Salz bestimmt, sind aber gerade deswegen, weil das Salz sich an dem Thermoelement und an der oberen Fläche zuerst abkühlte, nicht sehr genau. Der Widerstand der Salze wurde in bekannter Weise durch Wechselströme mit dem Electrodynamometer gemessen, die Capacität der Porzellangefässe durch eine Bittersalzlösung bestimmt. Die benutzten Thermolemente waren gewöhnlich Eisen-Neusilberelemente, in einigen Versuchen Eisen-Platinelemente. Die electromotorische Kraft wurde durch die Ausschläge eines Wiedemann'schen Galvanometers gemessen und dieses durch die Ausschläge eines Daniell im Nebenschluss während der Versuche öfters geaicht. Die angewendeten festen Temperaturen waren zuerst siedendes Wasser und ein Paraffinbad von ca. 280° , welche Temperatur durch ein Quecksilbernormalthermometer bestimmt war. Für die höheren Temperaturen benutzte ich schmelzendes Chlorkalium, da dessen Schmelztemperatur von den bisherigen Beobachtern Braun und Carnelley nach verschiedenen Methoden nahezu gleich bestimmt ist, nämlich von Braun zu 730° , von Carnelley zu 734° . Ich nahm 732° als diese Schmelztemperatur an. Eine gewisse Unsicherheit haftet naturgemäss diesen Bestimmungen bei höheren Temperaturen stets an. Es wurden die Beobachtungen der Widerstände und Temperaturen stets bei absteigender Temperatur vorgenommen, da diese sich als gut übereinstimmend bei verschiedenen Versuchen erwiesen. Die Leitung des Porzellans selbst war bei den angewandten Temperaturen — bis 620° — noch kaum merkbar, wovon ich mich durch besondere Versuche überzeugte, bei denen ich die Electroden bis an den Boden der Porzellangefässe brachte. Es ging dabei kein merkbarer Strom hindurch. Auch nach den Messungen von

Poincaré¹⁾ ist die Leitungsfähigkeit von Porzellan bei 600° nur $k10^8 = 0,226$. Es konnte daher aus den gemessenen Widerständen direct die Leitungsfähigkeit berechnet werden. So lange bei langsamer Abkühlung der Widerstand sich langsam änderte, konnte er direct in bestimmten Zeiten gemessen werden. Bei rascher Zunahme desselben jedoch wurde in den correspondirenden Zweig der Wheatstone'schen Brücke immer ein grösserer als der augenblickliche Widerstand eingeschaltet und der Moment fixirt, in welchem der Widerstand des Salzes diesem gleich wurde. In diesem Moment wurde die Temperatur durch den Ausschlag des Galvanometers bestimmt.

Obwohl manche Salze beim Erstarren Risse zeigten, war es doch meistens auffallend, mit welcher Uebereinstimmung sich gerade im festen Zustande bei verschiedenen Versuchen die Leitungsfähigkeit ergab. Das auffallendste Beispiel dafür bietet das Jodcadmium, welches schuppenförmig erstarrt, sodass man glauben sollte, je nach der Aneinanderlagerung der Schuppen müsste sich in verschiedenen Versuchen der Widerstand verschieden ergeben. Aber gerade hier wurde eine ausgezeichnete Uebereinstimmung der Leitungsfähigkeit bei derselben Temperatur in verschiedenen Versuchen gefunden. Am wenigsten günstig erwies sich dafür Chlorblei, dann die salpetersauren Salze. Aus den beobachteten Zahlen wurden Curven in verschiedenem Maassstab construirt und aus diesen die Leitungsfähigkeiten $k10^8$ für die verschiedenen Temperaturen, die in den Tabellen angeführt sind, entnommen.

3. In den folgenden Tabellen bedeutet k die Leitungsfähigkeit auf Siemenseinheiten und $Hg = 1$ bezogen. Der Schmelzpunkt ist nach meinen Bestimmungen mit einem Stern angeführt und die Leitungsfähigkeit bei ihm angegeben.

1. Chlorcadmium $CdCl_2$.

t	$k10^8$	t	$k10^8$	t	$k10^8$	t	$k10^8$	t	$k10^8$
580	1470	538*	1140	490	75	440	26	400	13
570	1390	530	980	480	55	430	22	390	10
560	1320	520	620	470	43	420	19	380	8,5
550	1240	510	330	460	36	410	16	370	7
540	1156	500	100	450	30				

1) Poincaré, *Compt. rend.* 109. p. 176. 1889.

Spuren von Leitung konnten noch bis 200° verfolgt werden. Die Leitungsfähigkeit nimmt nach diesen Zahlen im festen Zustande des Salzes zuerst verhältnissmässig sehr langsam zu bis etwa 500° , dann auf einmal viel rascher bis zum Schmelzpunkt, um dann im flüssigen Zustande wieder sehr langsam zuzunehmen. Die grosse Erhöhung der Leitungsfähigkeit tritt also etwas unterhalb des Schmelzpunktes auf; dieser selbst ist aber ein ausgezeichneter Punkt.

2. Bromcadmium CdBr_2 .

t	$k \cdot 10^8$	t	$k \cdot 10^8$	t	$k \cdot 10^8$	t	$k \cdot 10^8$
620	302	585*	280	560	50	530	7
610	296	580	235	550	25	520	4
600	288	570	120	540	12,5	510	2,8
590	283						

Der Verlauf ist hier ganz ähnlich wie bei CdCl_2 .

3. Jodcadmium CdJ_2 .

t	$k \cdot 10^8$	t	$k \cdot 10^8$	t	$k \cdot 10^8$	t	$k \cdot 10^8$
440	3470	400	2440	350	1850	300	55
430	3070	390	2310	340	1700	290	15
420	2780	380	2175	330	1475	280	6
410	2600	370	2050	320	750	270	2,5
404*	2490	360	1970	310	130		

Hierbei war es nicht möglich, das Thermoelement in der Flüssigkeit zu halten. Durch die aufsteigenden Joddämpfe oder aus anderen Gründen entstand eine continuirliche Veränderung des Elementes. Es wurde daher das Thermoelement direct neben das Porzellengefäss in das Salzbad gestellt und diese Temperatur als die des Salzes genommen. Diese Anordnung musste auch in einigen anderen Fällen Platz greifen.

Der Verlauf der Erscheinung ist ähnlich wie bei den beiden anderen Cadmiumsalzen, nur charakteristischer. Anfangs steigt k mit wachsender Temperatur erst langsam, dann rascher bis ca. 340° an, um von dort an sehr langsam weiter zuzunehmen, durch den Schmelzpunkt 404° hindurch, der sich hier nicht besonders bemerkbar macht, bis weit in den flüssigen Zustand hinein. Spuren von Leitung waren noch bis 210° zu verfolgen.

4. Chlorzink ZnCl_2 .

t	$k \cdot 10^3$	t	$k \cdot 10^3$	t	$k \cdot 10^3$
300	1450	270	425	250	10
290	900	262*	100	240	5
280	550	260	16	230	2

Der Gang der Leitung ist hier ein ganz anderer. Vom festen Zustand, 230° , an geht k sehr rasch in die Höhe, namentlich direct beim Schmelzpunkt, und wächst dann im flüssigen Zustande auch noch sehr rasch, sodass im Intervalle von 250 — 300° k um fast das 150fache angewachsen ist. Der Schmelzpunkt ist in der Curve von k sehr deutlich fixirt.

5. Bromzink ZnBr_2 .

t	$k \cdot 10^3$	t	$k \cdot 10^3$	t	$k \cdot 10^3$	t	$k \cdot 10^3$
460	1000	420	650	380	365	340	160
450	900	410	580	370	315	330	125
440	820	400	504	360	250	320	59
430	735	390*	430	350	207		

Ganz entgegengesetzt dem Zinkchlorid geht hier k sehr stetig, ohne rapide Aenderung, durch den Schmelzpunkt hindurch. Ich habe dieses Resultat zuerst etwaigen Spuren von Polarisation zugeschrieben oder den hygroskopischen Eigenschaften des ZnBr_2 . Aber da der Apparat ganz im warmen Sandbad stand, konnte eine Wasseraufnahme nicht stattfinden, und ebensowenig konnte das geschmolzene Salz noch wasserhaltig sein. Wenn durch Reste von Polarisation, etwa Auflösung des Platins durch Brom, das Salz verunreinigt worden wäre, so hätte der Verlauf bei möglichst schwachem Strom ein anderer werden müssen. Es wurde zu dem Zwecke die secundäre Rolle des Inductionsapparates möglichst weit herausgeschoben, aber der Gang von k blieb derselbe, sodass ich diesen Verlauf nicht secundären Ursachen zuschreiben kann. Unterhalb 320° wird k bald unmessbar klein.

6. Jodzink ZnJ_2 .

t	$k \cdot 10^3$	t	$k \cdot 10^3$	t	$k \cdot 10^3$
520	1660	480	1325	440	630
510	1570	470	1240	430	500
500	1500	460	1140	420	300
490	1420	450*	1050	410	30

Der Verlauf von k ist ganz ähnlich dem bei ZnCl_2 . Kurz unterhalb des Schmelzpunktes beginnt die Leitung, steigt sehr rasch in die Höhe, namentlich in der Nähe des Schmelzpunktes, um dann in der Flüssigkeit langsamer zuzunehmen. Der Schmelzpunkt ist ein markirter Punkt im Gang von k .

7. Chlorblei PbCl_2 .

t	$k 10^3$	t	$k 10^3$	t	$k 10^3$	t	$k 10^3$
530	30000	470	4000	410	160	320	10
520*	22500	460	3000	400	75	290	5,5
510	17000	450	1750	390	41	250	2,5
500	11400	440	1170	380	34	200	0,8
490	6800	430	750	370	25		
480	5300	420	400	350	17		

Die Leitungsfähigkeit nimmt erst sehr langsam, dann immer rascher zu, um in der Nähe des Schmelzpunktes äusserst rasch zu wachsen. Die Zahlen für k im festen Zustand stimmen bei verschiedenen Versuchen nicht sonderlich überein, wegen der starken Wärmeausdehnung des PbCl_2 . Die angegebenen Werthe sind Mittel, die weniger absolute Gültigkeit haben, als den Gang von k mit der Temperatur darstellen sollen.

8. Jodblei PbJ_2 .

t	$k 10^3$	t	$k 10^3$	t	$k 10^3$	t	$k 10^3$
400	4600	370	3600	340	2100	310	450
390	4400	360	3000	330	1450	300	120
385*	4200	350	2500	320	1000	290	6
380	4000						

Die Leitungsfähigkeit ändert sich stetig und, nach kurzem raschen Anstieg, verhältnissmässig nicht sehr stark, ohne dass der Schmelzpunkt besonders ausgezeichnet erscheint.

9. Kaliumnitrat KNO_3 .

t	$k 10^3$	t	$k 10^3$	t	$k 10^3$
380	8120	330	6000	270	3500
370	7730	320	5800	260	3300
360	7400	310	4900	250	2500
350	7050	300	4700	240	235
340	6700	290	4000	230	21
336*	6500	280	3550	220	3

Die Curve geht stark aufwärts von niederen Temperaturen bis etwa 260° , dann steigt sie gleichmässig an über den Schmelzpunkt hinaus, sodass dieser nicht besonders markirt erscheint. Die Zahlen für das feste Salz sind auch, wie bei PbCl_2 , durch Risse nicht sehr übereinstimmend bei mehreren Versuchen. Die angegebenen sind Mittelwerthe.

10. Kupferchlorür Cu_2Cl_2 .

t	$k \cdot 10^8$	t	$k \cdot 10^8$	t	$k \cdot 10^8$	t	$k \cdot 10^8$	t	$k \cdot 10^8$
490	3725	420	1960	340	1820	280	700	220	153
480	3225	400	1950	330	1770	270	525	210	102
470	2675	380	1925	320	1700	260	410	200	71
460	2120	370	1910	310	1590	250	325	180	30
450	1960	360	1890	300	1420	240	250	160	16
440*	1960	350	1870	290	1000	230	210	140	9

Die Leitungsfähigkeit steigt von niedrigen Temperaturen an verhältnissmässig nicht sehr rasch bis etwa 320 , um von da an auf eine lange Temperaturstrecke hin, nämlich bis zum Schmelzpunkte 440 nahezu constant zu bleiben. Im flüssigen Zustand wächst dann die Leitung noch ziemlich erheblich. Diese lange, fast geradlinige Strecke von 320 bis 440° ist nur bei diesem Salz beobachtet, ergab sich aber in drei Versuchen regelmässig bei denselben Temperaturen.

11. Zinnchlorür SnCl_2 .

t	$k \cdot 10^8$	t	$k \cdot 10^8$	t	$k \cdot 10^8$	t	$k \cdot 10^8$	t	$k \cdot 10^8$
350	10320	300	9600	250*	6650	210	625	170	22,5
340	10270	290	9320	240	5500	200	360	160	12,5
330	10150	280	8950	230	3950	190	60	150	7,5
320	10000	270	8370	220	1825	180	35	140	6
310	9820	260	7600						

Die Zahlen beziehen sich auf das wasserfreie Salz. Die Leitungsfähigkeit steigt bis 220° (unterhalb des Schmelzpunktes) langsam an, dann sehr rasch, ohne dass der Schmelzpunkt eine Eigenthümlichkeit zeigt.

12. Antimonchlorür SbCl_3 .

t	$k \cdot 10^8$	t	$k \cdot 10^8$	t	$k \cdot 10^8$
210	11,28	170	10,05	130	8,42
200	10,73	160	9,51	120	8,09
190	10,58	150	9,16	110	7,82
180	10,26	140	8,78	100	7,35

Das Salz leitet ausserordentlich schlecht, auch im flüssigen Zustand bis nahe an den Siedepunkt (230°) heran und die Leitungsfähigkeit ändert sich nur sehr langsam mit der Temperatur. Bis zum Schmelzpunkt selbst konnte der Verlauf nicht verfolgt werden.

4. Wenn man die vorliegenden Beobachtungen vergleicht, so ergibt sich zunächst, dass nur in einigen wenigen Fällen direct am Schmelzpunkt eine wesentliche Aenderung in der Grösse oder im Gang der Leitungsfähigkeit eintritt. Bei anderen Salzen tritt eine rapide Aenderung von k schon unterhalb des Schmelzpunktes auf, und zwar bei verschiedenen Salzen verschieden tief unterhalb desselben. Endlich bei einer dritten Gruppe ist überhaupt nur eine setige, nicht plötzlich rapider werdende Aenderung von k zu bemerken.

Man übersieht diese Verhältnisse am besten, wenn man die Grössen $(1/k \times (dk/dt))$ berechnet und graphisch darstellt. Da es nicht auf absolut genaue Werthe dieser Grössen ankommt, so genügt es, wenn man aus den Tabellen die Werthe je zweier um 10° von einander abstehender Werthe von k nimmt, ihre Differenz bildet und sie durch die kleinere von beiden Zahlen dividirt. Man erhält so Werthe, welche Curven sehr ausgesprochenen Charakters liefern. Bei 8 von den untersuchten Salzen nämlich verlaufen diese Curven so, dass sie zuerst eine mehr oder minder beträchtliche, im ganzen jedoch kleine Krümmung bilden, dann auf einmal hoch aufsteigen und rasch wieder abfallen, um dann wieder stetig gekrümmt weiter zu verlaufen. Die Curven zeigen also sehr ausgesprochene Maxima an bestimmten Stellen, und zwar ist bei einigen Curven ausser dem Hauptmaximum noch ein viel kleineres Nebenmaximum zu finden.

Diese Maxima zeigen sich bei folgenden Temperaturen:

CdCl_2 bei 520° , CdBr_2 bei 572° , CdJ_2 bei 320° ,
 PbCl_2 bei 420° und ein kleineres Maximum bei 500° ,
 ZnJ_2 bei 450° , ZnCl_2 bei 270° , $(\text{KNO}_3$ bei $245^{\circ})$,
 SnCl_2 bei $200-220^{\circ}$.

Nun sind die beobachteten Schmelzpunkte bei:

CdCl_2 538° , CdBr_2 585° , CdJ_2 404° , PbCl_2 520° ,
 ZnJ_2 450° , ZnCl_2 262° , KNO_3 336° , SnCl_2 250°

Wenn man noch in derselben Weise die Beobachtungen von W. Kohlrausch über die Silberhaloide hinzunimmt, so findet man ebenfalls ein Maximum für:

AgBr_2 bei 420° , AgCl_2 bei 500° , AgJ_2 bei 139° ,
während die Schmelzpunkte sind bei:

AgBr_2 420° , AgCl_2 487° , AgJ_2 550° .

Man sieht daraus, dass nur in zwei Fällen, nämlich bei ZnCl_2 und AgCl_2 , das Maximum sich etwas oberhalb des Schmelzpunktes ergab. Es ist möglich, aber nicht nothwendig, dass diese Differenz durch Beobachtungsfehler (ungenaue Bestimmung des Schmelzpunktes, resp. der Curve für k) zu erklären ist.

In zwei Fällen ergab sich das Maximum direct beim beobachteten Schmelzpunkt, nämlich bei ZnJ_2 und AgBr_2 . In den anderen Fällen lag das Maximum von $(1/k) \times (dk/dt)$ unterhalb des Schmelzpunktes, und zwar bei CdCl_2 um 18° , CdBr_2 um 13° , PbCl_2 um 20° , SnCl_2 um 30° , CdJ_2 um 84° , AgJ_2 um 410° , (KNO_3 um 91°). Auf die letztere Zahl kann wegen der erwähnten Unregelmässigkeiten bei KNO_3 kein besonderes Gewicht gelegt werden.

Endlich schliessen sich hieran die Salze PbJ_2 , ZnBr_2 , Cu_2Cl_2 und SbCl_3 , welche einer weiteren Gruppe angehören. Bei diesen zeigt sich nämlich während des ganzen zur Beobachtung benutzten Temperaturintervalls eine stetige Abnahme von $(1/k) \times (dk/dt)$ ohne ausgesprochene Maxima. Bei diesen ändert sich also k bei keiner Temperatur ausnahmsweise rapid.

5. Die Clausius'sche Theorie der electrolytischen Leitung, die bisher wesentlich nur auf die Leitung von Lösungen angewendet wurde, beansprucht ganz allgemeine Geltung für jede electrolytisch leitende Substanz. Eine jede derartig leitende Substanz, ob sie nun eine Lösung oder ein homogener Körper, ob sie flüssig oder fest ist, muss in dem Zustand der Dissociation sein, sie muss freie Ionen auch schon vor der Electrolyse enthalten. Denn sonst müsste sie überhaupt erst von einem bestimmten Werth der electromotorischen Kraft an leitend sein, sobald aber dieser Werth vorhanden

ist, müsste sofort ein sehr starker Strom entstehen.¹⁾ Dieses ist der Hauptgrund gegen die Grotthus'sche Theorie und er ist gültig für jede Art von Electrolyten. Wenn also in jedem electrolytisch leitenden Körper freie Ionen vorhanden sein müssen, und wenn andererseits durch die Beobachtungen gezeigt ist, dass Salze im flüssigen und im festen Zustand den Strom leiten, so ist der Schluss nothwendig, dass auch in diesen einfachen Salzen, sowohl wenn sie flüssig, als wenn sie fest sind, freie Ionen, Theilmolecüle vorhanden sind. Dass die Salze auch im festem Zustand electrolytisch leiten, ist bei einer grossen Anzahl durch das Vorhandensein des Polarisationsstromes nachgewiesen, bei einigen ist directe Electrolyse vorgenommen worden, bei allen wird es übrigens dadurch wahrscheinlich gemacht, dass ihre Leitungsfähigkeit mit steigender Temperatur wächst. Jedenfalls liegt keine einwandfreie Erfahrung über Salze vor, die nicht electrolytisch leiten. Das Vorkommen von freien Ionen in einer Lösung, wo sogar nach den Betrachtungen von Arrhenius häufig fast nur freie Ionen vorhanden sind, hat schon etwas der Anschauung und Einsicht ziemlich schwer Zugängliches. Diese Schwierigkeit wird auf den ersten Blick noch vergrößert, wenn man annehmen soll, dass auch in nicht gelösten, sondern für sich vorhandenen Salzen im festen wie im geschmolzenen Zustand freie Atome, dass z. B. in gewöhnlichem Kochsalz freie Chlor- und Natriumatome vorhanden sein sollen. Aber bei näherer Betrachtung ist doch diese Folgerung nicht mehr so unwahrscheinlich. Dass erstens an und für sich eine Zertrümmerung von zusammengesetzten Molecülen fortwährend vor sich gehen muss, wird aus der allgemeinen kinetischen Theorie der Substanzen geschlossen werden müssen. Da Geschwindigkeiten aller Grössen vorkommen können, müssen auch Stösse von solcher Stärke in einem Aggregat von Molecülen vorkommen, dass sie im Stande sind, den Zusammenhang der Ionen zu lockern. Und es wird diese Dissociation naturgemäss mit wachsender Temperatur steigen. Was aber bei freien Salzen diese Anschauung noch plausibler macht, ist folgendes: Beim Erhitzen von

1) Clausius, Pogg. Ann. 101. p. 346. 1857.

Salzen, namentlich von Jodsalzen, findet bekanntlich gewöhnlich von selbst Dissociation statt, die man durch Färbung der Salze, resp. durch Aufsteigen von Dämpfen erkennen kann, und zwar tritt diese Dissociation häufig schon unterhalb des Schmelzpunktes bei den noch festen Salzen ein.

Es ist zwar bisher die Dissociation, wie sie zur Erklärung der electrolytischen Leitung benutzt wurde, ausgesprochener oder unausgesprochener Weise als etwas anderes angesehen worden, als die gewöhnliche Dissociation, die bei den meisten zusammengesetzten Substanzen in mehr oder minder erhöhter Temperatur sich zeigt. Denn die erste sonst auftretende Frage, warum z. B. freie Natriumatome in einer dissociirten Lösung nicht auf Wasser zersetzend wirken, lässt sich sonst nicht ohne Nebenannahmen beantworten. Indess ist doch gar kein Grund, einzusehen, warum, und keine plausible Art und Weise, worin eine Verschiedenheit dieser Dissociationen beruhen soll. Es scheint vielmehr nothwendig zu sein, die Dissociation, wie sie zur Erklärung der Electrolyse als nothwendig supponirt wird, als genau dasselbe anzusehen, wie die gewöhnliche thermische Dissociation. Daraus folgt aber, dass, sobald eine Substanz im dissociirten Zustand sich befindet — unabhängig vom Aggregatzustand —, und zwar in dem gewöhnlichen thermischen Dissociationszustand, dass sie dann ein Leiter der Electricität sein muss. Denn der andere zur electrolytischen Leitung nothwendige Factor, die Beweglichkeit der Molecüle, ist ja schon in der Grundvoraussetzung, der kinetischen Theorie, gegeben. Damit ist aber das Studium der electrischen Leitungsfähigkeit ein Mittel zum Studium der Dissociationserscheinungen. Dass nun die Dissociation von Salzen schon im festen Zustand derselben beginnt und mit erhöhter Temperatur fortschreitet, ist bekannt und häufig auf den ersten Blick zu sehen. Es ist also der flüssige Aggregatzustand nicht nothwendig dazu. Soweit daher die Leitungsfähigkeit nur von der Anzahl der dissociirten Molecüle abhängt, ist eine rapide Vergrößerung derselben gerade am Schmelzpunkt nicht zu erwarten. Eher würde jede moleculare Umlagerung eine solche rapide Aenderung hervorbringen. Und wenn der Schmelzung einer Substanz eine moleculare

Umlagerung vorhergeht, wie es in manchen Fällen bekannt ist, so wird unterhalb des Schmelzpunktes ein rascheres Anwachsen der Leitungsfähigkeit zu erwarten sein, was die Beobachtungen zeigen.

Die Zufuhr von Wärme zu einem Aggregat von Moleculen bringt primär erhöhte lebendige Kraft derselben, also auch grössere Schwingungsweite hervor. Die Folge der grösseren Schwingungsweite ist die Möglichkeit, dass ein Molecül aus seinem Verband in den Verband von Nachbarmoleculen übergeht, also „flüssig“ wird. Die Folge der erhöhten lebendigen Kraft ist aber zugleich eine Erhöhung der Stärke der Zusammenstösse und damit der Möglichkeit einer Zertrümmerung des Molecüls. Beide Wirkungen, das Flüssigwerden und die Theilung des Molecüls, sind aber durchaus nicht an dieselbe Geschwindigkeit des Molecüls gebunden. Vielmehr tritt die letztere ein, wenn die Stärke des Stosses die inneren Molecularkräfte überwindet, mit welcher die Atome zusammengehalten werden, die andere, wenn sie die gegenseitigen Molecülkräfte überwindet. Es liegt gar kein Grund vor, dass diese beiden zu überwindenden Kräfte gleich sein müssen. Wenn daher die Leitungsfähigkeit nur von der Zahl der dissociirten Molecüle abhängt, so ist es durchaus nicht nöthig, dass sie gerade am Schmelzpunkt rapid grösser wird. Vielmehr kann sie sowohl oberhalb wie unterhalb des Schmelzpunktes eine rapide Steigerung erfahren. Die Temperatur, bei der die Grösse $(1/k)(dk/dt)$ ein Maximum wird, ist diejenige, bei welcher die mittlere lebendige Kraft der Molecüle so gross geworden ist, dass der Stoss zweier Molecüle die Anziehung der Atome im Molecül überwindet. Wenn diese Temperatur in Einzelfällen mit der Schmelztemperatur zusammenfällt, so heisst das entweder, dass die Atom- und die Molecularanziehung gleich sind — was unwahrscheinlich ist — oder dass die Molecüle so gelagert sind, dass sie im festen Zustand, bei blossen Oscillationen, nicht die Möglichkeit zu häufigen Zusammenstössen haben.

Der zweite Factor, der die Leitungsfähigkeit bestimmt, die Beweglichkeit der Ionen, scheint jedoch hier eine andere, viel schwieriger zu erfassende Rolle zu spielen, als bei den sonst untersuchten Fällen der electrolytischen Leitung. Die

Beweglichkeit wird definirt durch die Geschwindigkeit, die die einzelnen Ionen in Richtung des Stromes bekommen. Dabei wird, da es sich um Flüssigkeiten handelt, angenommen, dass kein Molecül oder Theilmolecül an einen Verband von bestimmten Nachbarmolecülen gebunden ist, sondern dass es aus einer Gruppe in eine andere sich begeben kann. Dadurch wird dann der schichtweise Transport von Electricität erklärt. Bei festen Körpern aber soll nach der Clausius'schen Vorstellung jedes Molecül um seine Gleichgewichtslage herum oscilliren, aber sich nicht aus seiner Gruppe von Molecülen fortbewegen können. Wenn daher auch bei festen Körpern Electrolyse eintritt, so kann das nur dadurch geschehen, dass eben auch bei ihnen nicht absolut streng jedes Molecül an seinen Ort so gebunden ist, dass er um diesen nur oscilliren kann, sondern man wird auch bei festen Körpern hier und da eine Loslösung einzelner Molecüle aus ihrem Verband und Uebertritt in einen anderen Verband annehmen müssen. Diese Anschauung, die eine Erweiterung der ursprünglichen Clausius'schen ist, liegt auch den Betrachtungen von Warburg¹⁾ über Electrolyse des Glases und des Bergkrystalls zu Grunde.

Es ist damit der scharfe Unterschied zwischen festen und flüssigen Körpern verwischt, ein Unterschied, der ja auch in der Natur nicht streng vorhanden ist. Das wesentliche, was die obigen Beobachtungen lehren, ist nur das, dass solche „flüssige“ Molecüle in festen Körpern auch schon bei solchen Temperaturen vorhanden sind, wo der Körper noch absolut fest erscheint, durchaus noch nicht in den weichen Zustand übergegangen ist. Auch die Beweglichkeit ist also eine Grösse, welche sich nicht sprungweise bei einer Temperatur erst einstellt, sondern welche mit wachsender Temperatur stetig sich ändert.

Der gewöhnlichen, volumetrischen Beobachtung entgehen diese molecularen Aenderungen meistentheils, bis die Temperatur so hoch geworden ist, dass die Mehrzahl der Molecüle in den geänderten Bewegungszustand gelangt ist. Die

1) Warburg, Wied. Ann. **21**. p. 622. 1884; **32**. p. 447. 1887; **35**. p. 455. 1888.

Untersuchung der electrischen Leitungsfähigkeit liefert dagegen Einblicke in die stetigen Veränderungen, die sowohl der Zusammenhang der Molecüle untereinander, als der Zusammenhang der Atome in dem Molecül bei Veränderung der Temperatur erleiden.

Nur gibt eben die Untersuchung der Leitungsfähigkeit bloß ein Maass für das Product zweier Grössen, nämlich die Anzahl der dissociirten Molecüle und die Geschwindigkeit derselben. Erst wenn es gelingt, die eine dieser Grössen anderweitig als Function der Temperatur zu bestimmen, wird die Einsicht in den Molecularzustand fester und flüssiger Körper vollkommener werden. Man könnte allerdings nach dem Vorgang von Ostwald¹⁾ und Planck²⁾ versuchen, die eine dieser Grössen, die Anzahl der dissociirten Molecüle, theoretisch aus der thermodynamischen Gleichgewichtsformel zu berechnen. Aber dabei müsste man annehmen, dass in einer binären Substanz, z. B. ClNa , nur einfache Molecüle ClNa und Theilmolecüle Cl und Na vorhanden seien. That- sächlich wird jedoch der Zustand eines solchen Aggregats ein viel complicirter sein, indem auch Molecülcomplexe vorhanden sein werden, in unbekannter Zusammensetzung, und das Problem, für alle diese Molecülcomplexe, Molecüle und Theilmolecüle den Gleichgewichtszustand zu finden, um daraus die Zahl der Theilmolecüle zu berechnen, ist zu un- bestimmt, als dass es zur Lösung dieser Frage beitragen könnte.

München, Februar 1890.

1) Ostwald, Ostwald's Zeitschr. 2. p. 270. 1888.

2) Planck, Wied. Ann. 34. p. 139. 1888.

III. Zur Oberflächenspannung vom polarisirten Quecksilber; von F. Paschen.

Fortsetzung. ¹⁾

Bei einer früheren Gelegenheit ¹⁾ machte ich darauf aufmerksam, dass die Lippmann'sche Curve, welche die Aenderung der Oberflächenspannung mit der electromotorischen Kraft darstellt, für 26procentige Schwefelsäurelösung jenseits des Maximum der Oberflächenspannung nicht in der von Lippmann angegebenen Weise verläuft. Da die Gasentwicklung eine Messung mit dem Capillarelectrometer hinderte, benutzte ich das 3 mm Rohr ²⁾, um dies zu zeigen. Die folgenden Versuche lehren nun, dass der Verlauf der Curve jenseits ihres Maximum von der Concentration der Lösung abhängt und erklären dadurch vermuthlich den Widerspruch mit Lippmann.

Ferner wurde eine von Pellat ausgesprochene Ansicht über einen Zusammenhang zwischen dem Maximum der Oberflächenspannung und dem Beginne der Electrolyse berührt ³⁾, ohne dass ein endgültiges Urtheil über dieselbe gewonnen werden konnte. Da diese Hypothese in ihren Folgerungen ³⁾ wichtig ist, suchte ich dieselbe durch geeignete Versuche zu prüfen, welche im Folgenden mitgetheilt werden sollen.

§ 1. Versuchsanordnung.

Es handelte sich darum, an einer passenden Auswahl von Electrolyten die wichtigsten Capillarerscheinungen des Quecksilbers messend zu verfolgen.

1. Zur Bestimmung der electromotorischen Kraft des Maximum der Oberflächenspannung diente das 3 mm Rohr. ²⁾ Um die Adhäsion des Quecksilbers an den Glaswänden mög-

1) F. Paschen, Wied. Ann. 39. p. 43. 1890. (Die dort p. 46 5) gegebene Ableitung für $\Delta P' / \Delta P = \Delta' / \Delta$ gilt, wie leicht ersichtlich, für einen beliebigen Querschnitt der Capillaren, da der Ausdruck, welcher die zwei Hauptkrümmungsradien enthält, zum Fortfall kommt.)

2) F. Paschen, l. c. p. 48.

3) F. Paschen, l. c. p. 57.

licht zu verringern, gab ich demselben die Form Fig. 1a. (Innerer Durchmesser $aa' = 2,75$ mm, $ab = 8$ mm, $cd = 30$ cm, $de = 26$ mm). Ein Hartgummikork K , Fig. 1c, welcher auf die Röhre passte, (bei de) hält den Zuleitungsdraht D .

Durch diese Form erzielte ich eine solche Beweglichkeit des Meniscus, dass der Apparat auf einem erschütterungsfreien Steinpfeiler aufgestellt werden musste.

Die electromotorischen Kräfte wurden, wie früher¹⁾, durch Abzweigung von einem Daniell (electromotorische Kraft = 1,074 Volt) gewonnen. Für höhere Kräfte konnten noch bis drei ebensolcher Elemente in die zum Meniscus führende Leitung geschaltet werden.

2. In der letzteren befand sich ferner ein empfindlicher Multiplicator zur Bestimmung des Beginnes der Electrolyse.

Die Einschaltung desselben in die Leitung geschah erst, nachdem sich die Ladung vollzogen hatte. Seine Nadel zeigte dann durch einen kleinen bleibenden Ausschlag den Nachladungsstrom für die sich zerstreue Polarisationsladung an. Dieser Strom war bei verschiedenen Electro-



Fig. 1a.



Fig. 1b.

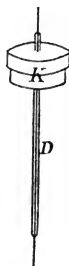


Fig. 1c.

lyten von sehr verschiedener Grösse (1 bis 15 Grade der Kreistheilung des Multiplicators) und nahm auch meistens noch sehr wenig mit der Polarisation zu, ehe die Electrolyse erreicht war. Dagegen hatte er meistens nach 2 Stunden noch genau dieselbe Grösse, wie nach 5 Minuten. Diejenige Kraft, von welcher an der Ausschlag stetig wuchs, wurde als die electromotorische Kraft des Beginnes der Electrolyse angesehen. Trat Wasserstoff bei der Electrolyse auf, so zeigte sich bei dieser Kraft das erste Bläschen.

3. Schliesslich bestimmte ich die Capillardepression der Trennungsfläche Quecksilber|Electrolyt in Capillarröhren,

1) F. Paschen, l. c. p. 45.

denen ich zur Vermeidung störender Adhäsionserscheinungen eine ähnliche Gestalt, wie dem 3 mm Rohr gab, Fig. 1_b, indem darauf geachtet wurde, dass an der Vereinigungsstelle *b* der Capillarröhre mit den weiteren Theilen keine Einschnürung entstand. Die Länge des capillaren Theiles *ab* betrug 30 bis 40 mm und war sorgfältig auf Cylindricität geprüft. Dieses Rohr wurde in einem dünnwandigen und weiten¹⁾ Becherglase mit verticalen Wänden, welches das untere Quecksilber und den zu untersuchenden Electrolyten enthielt, so justirt, dass die Capillare vertical stand. Wenn man den Randwinkel gleich Null voraussetzt, ergibt sich die Capillaritätsconstante (negativ zu verstehen) aus der Formel:

$$A = \frac{1}{2} r \{ h_q s_q - h_e s_e \} \text{ mg per mm,}$$

r = der Radius der Capillare. Von drei Röhren, welche benutzt wurden, hatte die weiteste den Radius *r* = 0,2191 mm, die engste denjenigen *r* = 0,2166 mm (durch Auswägen mit Quecksilber bestimmt):

$$\begin{aligned} h_q &= \text{Höhe des } \left\{ \begin{array}{l} \text{Quecksilbers} \\ \text{Electrolyten} \end{array} \right\} \text{ über dem Meniscus,} \\ h_e &= \end{aligned}$$

wurden mit einem Kathetometer bestimmt, welches die Zehntel Millimeter abzulesen und die Fünffzigstel Millimeter zu schätzen gestattete, und wegen der Kuppe corrigirt.

$$\begin{aligned} s_q &= \text{Specifisches Gewicht } \left\{ \begin{array}{l} \text{des Quecksilbers.} \\ \text{des Electrolyten.} \end{array} \right. \\ s_e &= \end{aligned}$$

Die Messung der Capillaritätsconstanten geschah bei metallischer Schliessung (*A*₀ natürliche Oberflächenspannung) und bei Einschaltung einiger electromotorischer Kräfte, besonders derjenigen, welche das 3 mm Rohr als die electromotorische Kraft des Maximum ergeben hatte (*A*_m Maximum der Oberflächenspannung).

4. Der Beobachtungsgang war folgender: Nachdem das Becherglas mit dem zu untersuchenden Electrolyten gefüllt war, wurde das 3 mm Rohr eingesetzt und mit demselben der Verlauf der Curve bestimmt (in möglichst weiten Grenzen). Dabei ergab sich die electromotorische Kraft 1) des Maximum *e*_m, und 2) des Beginnes der Electrolyse *e*_E. Hiernach wurde das 3 mm Rohr mit dem Capillarrohr ver-

1) Der Durchmesser betrug unten 8 cm.

tauscht, und die Messung der Oberflächenspannung für verschiedene Polarisierungen an drei bis sechs verschiedenen Stellen der Capillaren vorgenommen.

§ II. Resultate.

1. Die beiden folgenden Tabellen enthalten ausführlichere Messungen in verschieden concentrirten Lösungen zweier Säuren. Die Bezeichnung der Spalten ist bis auf die letzte bereits erläutert. In dieser gebe ich unter „Abfall“ die Abnahme der Oberflächenspannung jenseits des Maximum an, welche mit dem 3 mm Rohr gewonnen ist. Die Zahlen bedeuten die Differenz der Ausschläge für die Kraft des Maximum und für -2 Dan.¹⁾ und sind umgerechnet auf gleiche Ausschläge n_m für die Kraft des Maximum, nämlich bei den Schwefelsäurelösungen auf $n_m = 100$, bei den Salzsäurelösungen auf $n_m = 50$. In den späteren Zusammen-

Tabelle I. Schwefelsäure.

Nr.	Spec. Gew. Temp.	e_m	e_E	A_0	A_m	Abfall $n_m = 100$
1	1,0000 15	0,8	1,4	33,57	—	69,5
2	1,0025 12,4	0,778	1,24	31,81	41,86	66,4
3	1,0672 13,1	0,793	1,15	31,61	43,02	63,5
4	1,1652 11,7	0,826	0,93	31,14	43,05	51,5
5	1,1892 17,3	0,87	0,90	30,68	43,06	43,8
6	1,2079 13,7	0,891	0,85	30,15	42,91	43,5
7*	1,3948 14,7	0,958	0,85	28,50	41,89	18,6
8*	1,5183 12,1	1,10	0,80	26,68	41,82	3,4
9*	1,7375 9,4	1,15	0,75 0,70 0,43	24,61	39,44	nimmt fort- während zu
10	1,8473 10,4	>1	0,25	22,94	—	

1) Bei -2 Dan. war in den meisten Electrolyten der Abfall beendet.

stellungen findet sich unter $n_m - n_{-2}/n_m$ (n_{-2} = Ausschlag für -2 Dan. im 3 mm Rohr, als negativ in Rechnung gebracht, wenn seine Richtung die entgegengesetzte desjenigen für das Maximum war) das Verhältniss des Abfalles vom Maximum zum vorherigen Anstieg ausgedrückt durch die im 3 mm Rohr abgelesenen Zahlen.

Tabelle II. Salzsäure.

Nr.	Spec. Gew. Temp.	e_m	e_E	A_0	A_m	Abfall $n_m = 50$
1	1,0013 17,8	0,46	1,00	36,60	39,36	73
2	1,0149 17,0	0,55	0,80	36,00	39,66	60
3	1,0799 19,5	0,56	0,70	35,63	40,74	32,3
4	1,0915 14	0,57	0,64	34,88	40,54	28,8
5	1,1110 16,5	0,59	0,50	34,71	40,20	12,8
6	conc. 1,16?	0,8	0,40	33,77	—	0

2. Vorstehende Tabellen lehren den Einfluss der Concentration. Mit derselben nimmt e_m zu, dagegen e_E und A_0 ab. Ja sogar die maximale Oberflächenspannung scheint von ihr in geringem Grade beeinflusst. Ein einfacher Zusammenhang zwischen e_m und e_E im Sinne Pellat's ist nicht vorhanden. Seine Grundvoraussetzung des Zusammenfallens dieser beiden electromotorischen Kräfte bei den Säuren findet sich nur für eine bestimmte mittlere Concentration erfüllt, welche in der Nähe derjenigen Concentration liegt, bei welcher die Säure ihr Maximum des Leitungsvermögens besitzt.¹⁾

3. Hier mögen einige Worte bezüglich der Genauigkeit der Messungen Platz finden:

Die Genauigkeit der Bestimmung des Maximum richtet sich sehr nach dem vorliegenden Electrolyten. Solange ein grösserer Abfall jenseits des Maximum stattfindet, gibt die Richtung, nach welcher der Meniscus beim Ausschalten der Kraft zurückzuckt²⁾ einen guten Anhalt. Ausserdem konnte

1) F. Paschen, l. c. p. 59. Anm.

2) F. Paschen, l. c. p. 49.

bei einem einigermaßen symmetrischen Bau der Curve in der Nähe des Maximum die Ostwald'sche Methode der gleichen Einstellung¹⁾ benutzt werden. Einige Maxima der Schwefelsäurelösungen sind so berechnet, ohne dass ich indessen auf die dritten Decimalen Werth legen möchte. Der symmetrische Bau ist eben in den wenigsten Lösungen wirklich vorhanden. Die Maxima der Salzsäurelösungen sind Mittelwerthe aus mehreren Messungen mit Fortlassung der unsicheren Decimalen. Bei den concentrirten Säurelösungen fehlte der Abfall und konnte daher nur diejenige Kraft angegeben werden, bei welcher der Anstieg beendet war.

Der mögliche Fehler in der Bestimmung des Beginnes der Electrolyse beträgt 0,03 Dan.

Vor Allem muss betont werden, dass die Lösungen, besonders die concentrirteren der Schwefelsäure, sich veränderten und nach längerem Stehen andere Resultate ergeben konnten. In der Schwefelsäure Lösung Nr. 9 begann die Electrolyse sofort nach der Zusammensetzung bei $-0,75$ Dan., nach einem Tage bei $-0,70$ und nach drei Tagen bei $-0,43$. Dies ist allerdings die stärkste Veränderung, die ich beobachtete. Weniger gilt dies für die electromotorische Kraft des Maximum. Diejenigen Lösungen, in welchen sich derartige Erscheinungen zeigten, sind mit einem * versehen. In concentrirter Schwefelsäure begannen die Ausschläge des Multiplicators bei $-0,25$ Dan. zu wachsen. Zugleich füllte sich das 3 mm Rohr über dem Meniscus mit einer bräunlichen, fein zertheilten und undurchsichtigen Masse, sodass nur noch gesehen werden konnte, dass das Wachsen der Ausschläge des Meniscus bei -1 Dan. noch nicht beendet war.

Bei der Bestimmung der Capillaritätsconstanten wichen die Einzelbeobachtungen um etwa 1 Proc. voneinander ab, sowohl diejenigen, bei welchen die Stellung des Meniscus in derselben Capillare variirt wurde, als die, welche mit verschiedenen Capillaren gewonnen sind. Grössere Abweichungen fanden in sehr schlechten Leitern statt.

4. Nachdem die Art der Abhängigkeit des Maximum und des Beginnes der Electrolyse von der Concentration

1) Ostwald, Zeitschr. f. Phys. Chem. 1. p. 589. 1887.

gezeigt ist, darf das Resultat der letzten Spalte vorstehender Tabellen nicht überraschen. Es ist bekannt, dass die electromotorische Kraft der Polarisation bis zum Beginne der Electrolyse an Grösse gleich der sie verursachenden electromotorischen Kraft ist. Für höhere Kräfte aber bleibt sie hinter der electromotorischen Kraft zurück und erreicht bald einen Werth, von welchem an sie nur noch sehr wenig und langsam wächst. Beginnt die Electrolyse bei einer viel höheren Kraft, als derjenigen des Maximum der Oberflächenspannung, so wächst die Polarisation vom Maximum an noch in derselben Weise, wie vorher, und wie die electromotorische Kraft und verursacht den bedeutenden Abfall (verdünnte Lösungen). Beginnt die Electrolyse dagegen schon, ehe noch das Maximum erreicht ist, oder auch kurz nach demselben, so ist das Wachsen der Polarisation jenseits des letzteren nicht mehr so stark, um noch einen erheblichen Abfall der Oberflächenspannung verursachen zu können (mittlere Concentration der Lösung). Erreicht die Polarisation schon vor dem Maximum denjenigen Werth, über welchen sie sich nur noch äusserst wenig und langsam erhebt, so erklärt sich ein Verhalten, wie es die sehr concentrirten Schwefelsäurelösungen zeigen, in welchen sich die Oberflächenspannung noch fortwährend langsam vergrössert, sodass z. B. bei der Schwefelsäure Lösung Nr. 9 noch bis — 4 Dan. ein Wachsen beobachtet werden konnte. In der letzten Lösung war das Wachsen der Ausschläge von 1,15 Dan. an ein langsames.

Wenn man also die electromotorische Kraft der Electrolyse als unabhängig von der des Maximum betrachtet, bieten die beobachteten Erscheinungen nichts Auffälliges. Und wenn man nach v. Helmholtz erst vom Maximum an in der Doppelschicht die bei der Electrolyse frei werden den Kationen dem Quecksilber zugekehrt annimmt, so braucht damit noch nichts über den Beginn der Electrolyse bestimmt zu sein.

Der Anstieg der Curven zum Maximum geschieht stets in der von Lippmann gezeichneten Weise.¹⁾ Betreffs der Gestalt derselben jenseits des Maximum verweise ich

1) Lippmann, Ann. de chim. et de phys. (5) 5. p. 507. 1875.

auf die in der früheren Mittheilung gegebenen Skizzen.¹⁾ Für sehr geringe Concentrationen zeigen die Salzsäurecurven einen noch stärkeren Abfall unter die Abscissenaxe, als die dort für 3,2 Proc. Gehalt gegebene. Für höhere erreicht der absteigende Ast die Abscissenaxe nicht mehr und für die concentrirtesten läuft die Curve vom Maximum an der Abscissenaxe fast parallel.

Von den Schwefelsäurecurven gab diejenige (Nr. 1), welche einen Tropfen Schwefelsäure auf 200 ccm Wasser hielt, etwa die von Lippmann gezeichnete Curve. Der Abfall wird mit wachsender Concentration schnell kleiner und findet für die höchsten Concentrationen überhaupt nicht mehr statt (vgl. oben).

Lippmann schreibt²⁾, er habe das Quecksilber seiner Capillaren und damit auch die in ihr befindliche Lösung nicht oft durch Herausdrücken erneuert. Wenn nun in der Capillaren durch Electrolyse die Lösung einmal verdünnt war, so sind bei der Anordnung des Capillarelektrometers die Bedingungen für einen Ausgleich dieser Concentrationsänderung so ungünstig³⁾, dass ein solcher nicht eher zu Stande kommen wird, als bis die Lösung durch Herausdrücken erneuert ist. Jedenfalls liegt der Gedanke nahe, dass Lippmann in seiner Capillaren eine sehr verdünnte Lösung hatte, wofür auch der Umstand spricht, dass für eine solche die Gasentwicklung, von der Lippmann nichts schreibt, trotzdem seine Curve bis -2 Dan. reicht, erst bei höheren Kräften beginnt.

5. Bezüglich des Verlaufes der Curven für anodische Polarisationen verweise ich auf die früher mitgetheilten Beispiele.⁴⁾ Die Unbeweglichkeit des Quecksilbers beginnt bei einer bestimmten kleinen electromotorischen Kraft (zwischen $+0,03$ und $+0,1$ Dan. bei den meisten Electrolyten). Von dieser an hören die regelmässigen Ausschläge im 3 mm Rohr auf; unterhalb derselben erfolgen sie ebenso exact, wie diejenigen bei kathodischer Polarisation und veranlassen selbst bei längerer Wirkung noch keine Salzbildung, sondern nur eine Polarisation. Gleiche positive und negative Kräfte von dieser Kleinheit ergeben gleiche Ausschläge nach entgegen-

1) F. Paschen, l. c. p. 53. Fig. 1.

2) Lippmann, Wied. Ann. 11. p. 316. 1880.

3) F. Paschen, l. c. p. 55 (6).

4) F. Paschen, l. c. p. 53 u. 54. Fig. 1 u. 2.

gesetzten Seiten, sodass der Verlauf für diese kleinen positiven Kräfte sich demjenigen für kathodische Polarisationen der Richtung nach anschliesst (ohne Knick). Bei wenig höheren Kräften fällt der Meniscus frei bis zur Stelle der Unbeweglichkeit und bleibt hier entweder oder fällt unter Steifwerden schnell weiter. Bei viel höheren Kräften setzt er sich häufig schon fest, bevor er noch die Stelle erreicht hat, auf der er bei niederen Kräften unbeweglich wurde.

6. Im Folgenden findet sich eine Reihe von Electrolyten, welche aus verschiedenen Gründen denselben Messungen unterworfen sind.

Tabelle III.

Lösung	Nr.	Spec. Gew. Temp.	e_m	e_E	A_0	A_m	$n_m - n_{-2}/n_m$	Bemerkungen
HNO ₃ 0,2 procentig	1	0,9995 19	0,80	1,35	33,98	41,57	45,6 : 65,6	
HNO ₃ 2,5 procentig	2	1,0125 18,9	0,83	0,93	31,90	42,45	27 : 73,1	
FeSO ₄ ca. 3,5 proc.		1,0761 17,6	0,75	1,25	31,90	41,78	43,2 : 51,2	
KOH ca. 4,5 proc.	1	1,0395 20,2	0,35	1,33	37,60	39,68	123 : 13	$A_{-2} = 23,1$
KOH ca. 30 proc.	2	1,2960 20,2	0,1 $\pm 0,05$	0,98	40,25	40,47	108 : 1	$A_{-2} = 24,4$
Hg(CN) ₂ gesättigt		1,0754 13,0	0,5	0,25	34,98	37,85	0 : 20	$A_{+0,75} = 28,08$
KJ 2,5 proc. wässer. Lös.	1	1,0171 17,3	0,42	1,07	32,70	41,52	132 : 55	
KJ 2,5 proc. alkoh. Lös.	2	0,8364 16,9	0,37	1,45	33,44	38,38	80 : 21	$A_{-2} = 19,2$

Die beiden Salpetersäurelösungen schliessen sich den Schwefelsäurelösungen entsprechender Concentration eng an: ebenso die Lösung von FeSO₄. In der letzteren ist der Abfall nach dem Maximum zwar etwas grösser, erreicht aber nicht die Abscissenaxe. Die Polarisation des Quecksilbers mit dem Ion eines Metalles, mit dem es sich nicht amalgamirt, ist also derjenigen mit Wasserstoff vergleichbar.

Die beiden Lösungen von KOH weisen eine Abnahme der electromotorischen Kraft des Maximum und dementprechende Zunahme der natürlichen Oberflächenspannung

mit der Concentration auf. Der Abfall der Curve nach dem Maximum ist ein bedeutender, genau wie früher für NaOH gezeigt ist.¹⁾ Unter A_{-2} sind die Capillaritätsconstanten für -2 Dan. angegeben, wie sie trotz der Wasserstoffentwicklung erhalten wurden, wenn die erste Einstellung des Meniscus schnell mit dem Kathetometer fixirt ward.

Die Cyanquecksilberlösung leitete sehr schlecht und gab für negative Kräfte sehr kleine Ausschläge, welche von $-0,5$ Dan. an von derselben Grösse blieben. Es fielen die grossen Ausschläge für positive Kräfte auf. Bei $+0,2$ Dan. begannen hier erst die Ausschläge des Multiplicators zu wachsen und bei $+0,75$ Dan. hatte der Meniscus erst seinen grössten Ausschlag erreicht. Für die letzte Kraft wurde im Capillarrohr die Constante zu $28,08$ bestimmt. Erst bei noch höheren positiven Kräften wurde das Quecksilber unbeweglich. In verdünnteren Lösungen erfolgten die Ausschläge des 3 mm Rohres nur äusserst langsam.

Die beiden Jodkaliumlösungen sollten den Einfluss der Art des Lösungsmittels darthun. Ein solcher tritt hier nur in den Werthen von e_E hervor. Beide Lösungen zeigten den charakteristischen Abfall der Curve nach dem Maximum (vgl. KOH).

7. Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Werthe der natürlichen Oberflächenspannung gibt sich in den folgenden Lösungen von CdJ_2 kund. In diesen konnte das Maximum nicht bestimmt werden, da der Meniscus schon bei Kräften von $-0,1$ bis $-0,2$ Dan. infolge der Amalgamation steif wurde. Zur Uebersicht über den Gang der Werthe von A_0 mit dem Salzgehalte des Lösungsmittels füge ich die natürlichen Oberflächenspannungen an, welche in Wasser, absolutem Alkohol und Amylalkohol in analoger Weise gewonnen sind. Der Werth der Constanten ist hier jedoch mit einem weit grösseren Fehler behaftet, als in den gut leitenden Flüssigkeiten, und der Meniscus veränderte seine Stellung mit der Zeit.

1) F. Paschen, l. c. p. 54. Fig. 2.

Tabelle IV. CdJ_2 .

Lösung:	H_2O	1 g CdJ_2 : 100 ccm H_2O	10 g CdJ_2 : 100 ccm H_2O	Alkohol	1 g CdJ_2 : 100 ccm Alkohol	10 g CdJ_2 : 100 ccm Alkohol
Spec. Gew.:	—	1,0070	1,0820	0,8122	0,8227	0,8902
Temp.:	—	18,4	16,7	17,4	18	16,5
Beginnen des Steifwerdens	—	0,1	0,2	—	sehr kleine Ausschl.	0,25
e_E	—	0,3	0,27	—	0,3	0,25
A_0	$36,1 \pm 1$	$30,70 \pm 0,2$	$28,54 \pm 0,15$	$31,8 \pm 0,4$	$31,31 \pm 0,17$	$30,28 \pm 0,27$

Lösung:	Amylalkohol	1 g CdJ_2 : 100 ccm Amyl- alkohol	10 g CdJ_2 : 100 ccm Amyl- alkohol
Spec. Gew.:	0,8157	0,8222	0,8980
Temp.:	16	18,3	14,7
Beginnen des Steifwerdens	—	sehr kleine Ausschläge	
e_E	—	1,5	0,4
A_0	$25,7 \pm 1,1$	$27,19 \pm 0,6$	$27,79 \pm 0,20$

Uebrigens gab das 3 mm Rohr in Alkohol und frisch destillirtem Wasser noch bestimmte, mit der electromotorischen Kraft wachsende, wenn auch sehr langsam erfolgende Ausschläge. Ja es war möglich, in beiden Flüssigkeiten eine Wiederabnahme der Ausschläge nachzuweisen, welche allerdings erst bei -2 Dan. begann. Es sei darauf hingewiesen, dass man mit Hülfe der capillarelectrischen Erscheinungen entscheiden kann, ob eine Flüssigkeit ein Electrolyt ist. Erhält man mit ihr in einem empfindlichen Capillarelectrometer beim Ein- und Ausschalten von electromotorischen Kräften auch nur die geringsten Zuckungen, so findet eine Polarisation statt, und es liegt sicher ein Electrolyt vor. Benzol und Schwefelkohlenstoff erwiesen sich im 3 mm Rohr für Kräfte bis ± 4 Dan. als Nichtelectrolyte.

8. Gore¹⁾ findet, dass das Capillarelectrometer in concentrirten Cyankaliumlösungen Ausschläge nach den entgegengesetzten Richtungen gibt, als in anderen Electrolyten; doch erhielt er verschiedene Resultate, je nachdem der Me-

1) Gore, Proc. Roy. Soc. 32. p. 87. 1881.

niscus sich an engen oder weiten Stellen der Capillare befand.

Das 3 mm Rohr ergab mir bei jeder Concentration der Cyankaliumlösungen für negative Kräfte nur Ausschläge nach der entgegengesetzten Richtung, als in in den anderen Electrolyten, ebenso ein ca. 600 mm hohes Capillarelectrometer unabhängig von der Stellung des Meniscus in der Capillaren. Selbst die kleinsten negativen Kräfte bewegten den Meniscus entsprechend einer Verkleinerung der Oberflächenspannung. Für kleine anodische Polarisationen gab es, bevor der Meniscus unbeweglich wurde, in concentrirten Lösungen kleine Ausschläge in der Richtung einer Vergrößerung der Oberflächenspannung, in sehr verdünnten Lösungen dagegen kaum merkliche Ausschläge. Die Curve für KCN gleicht vollkommen dem schnell absteigenden Aste derjenigen von KOH oder anderer Salze von Alkalimetallen (wenn man ihn an den Anfangspunkt der Coordinaten verlegt).

Tabelle V. KCN.

Nr.	Spec. Gew. Temp.	e_E	n_{-2}	n_{+1}	A_0	A_{-1}
1	1,0118 14	0,78	-130	+0,3	42,92	28,48
2	1,2091 9,5	0,65	-120	+3 Krystallbildg.	40,83	—
3	1,2462 16,8	0,65	-120	+3	39,34	20,33
$\left. \begin{matrix} n_{-2} \\ n_{+1} \end{matrix} \right\} \text{ Ausschlag im 3 mm Rohr für } \begin{matrix} -2 \text{ Dan.} \\ +1 \text{ „} \end{matrix} \quad A_{-1} = \text{Capillaritätscon-} \\ \text{stante für } -1 \text{ Dan.}$						

A_0 kommt für verdünnte Lösungen der maximalen Oberflächenspannung der übrigen Electrolyte nahe gleich und ist für concentrirte etwas erniedrigt.

9. Folgende Betrachtung mag das abnorme Verhalten des Quecksilbers in Cyankalium erläutern:

In allen anderen bisher untersuchten Electrolyten zeigt sich für wachsende äussere negative Kräfte erst eine Zunahme und dann eine Wiederabnahme der Oberflächenspannung des Quecksilbers. Dies lässt sich unter der Annahme, dass das Quecksilber in diesen Lösungen positiv (gegen den

Electrolyten) ist, deuten. Denn die Hypothese der Doppelschichten von v. Helmholtz erklärt, dass die Oberflächenspannung des Quecksilbers infolge einer electrischen Differenz zwischen Metall und Electrolyt erniedrigt ist und dann ein Maximum zeigt, wenn diese electrische Differenz, der natürliche Polarisationszustand,¹⁾ durch äussere entgegengesetzt gleiche Kräfte neutralisirt ist. Versuche anderer Art bestätigen diese Anschauung (vgl. unten 11.).

Sehen wir ab von den Modificationen, welche durch die chemische Natur des Electrolyten herbeigeführt werden, und nehmen an, dass die Capillaritätsconstante des Quecksilbers in allen Electrolyten die gleiche Grösse hat, wenn die electrische Differenz an der Trennungsfläche die gleiche ist.

Also 1. das Maximum der Oberflächenspannung (electr. Differenz = 0) sei in allen Electrolyten gleich. Dies ist thatsächlich angenähert der Fall. 2. Einem bestimmten Polarisationszustand¹⁾ (natürliche Polarisation allein oder modificirt durch äussere Kräfte) entspreche eine (eindeutig) bestimmte Oberflächenspannung. Dies stimmt mit der Erfahrung nur in sehr grober Annäherung. Für electromotorische Kräfte, welche gleich weit diesseits der Kraft des Maximum liegen, sind in verschiedenen Electrolyten die Oberflächenspannungen nicht gleich.²⁾ Die negativen Flächen der Doppelschichten sind hier aber auch durch verschiedenartige Ionen gebildet.

Unter diesen Annahmen umfasst diejenige Curve, welche die Oberflächenspannung als Function des Polarisationszustandes darstellt, alle Electrolyte. 1. Jeder Electrolyt hat einen bestimmten Platz auf dieser Curve, je nach der natürlichen Polarisation und der dadurch bestimmten natürlichen Oberflächenspannung des Quecksilbers in ihm. 2. Von diesem Platze an verändert sich die Oberflächenspannung des Quecksilbers bei einer Modificirung des natürlichen Polarisationszustandes durch äussere polarisirende Kräfte gemäss

1) „Polarisation“ soll im Folgenden allgemein eine electrische Differenz an der Trennungsfläche bedeuten. Wenn diese Differenz, der eine Doppelschicht entspricht, durch gewöhnliche Polarisationen neutralisierbar ist, so kann man sie sich auch als einen Polarisationszustand denken.

2) Ostwald, Ztschr. f. Physik. Chem. 1. p. 589. 1887.

der Curve. (Nur auf eine solche Curve können sich theoretische Erörterungen der Art, wie sie vielfach angestellt sind, vgl. die frühere Mittheilung p. 43, beziehen).

In Fig. 2 finden sich auf einer solchen schematischen Curve die Trennungsflächen des Quecksilbers in verschiedenen Electrolyten (mit der Nummer in den betreffenden Tabellen) aufgetragen. Die Abscissen geben der Grösse und dem Zeichen nach die natürlichen Polarisationen P des Quecksilbers in diesen Electrolyten an, die Ordinaten, die zugehörigen Oberflächenspannungen A_0 (für KOH etwas zu gross). Umgekehrt kann man aus der Grösse der natürlichen Oberflächenspannung auf die Grösse der natürlichen Polarisation schliessen. Das Vorzeichen derselben erhält man indessen erst, wenn man die Richtung der Curve in dem betreffenden Punkte kennt, und diese ergibt der Sinn der Ausschläge im 3 mm Rohr.

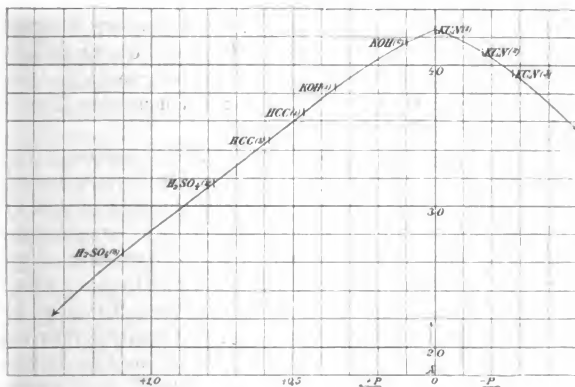


Fig. 2.

10. Hiernach ist es leicht, die Stelle auf der schematischen Curve zu finden, auf welche die KCN-Lösungen zu setzen sind. 1. Die hohen Capillaritätsconstanten weisen sie in die Nähe des Maximum: die verdünnten näher als

die concentrirten. 2. Die Richtung der Ausschläge im 3 mm Rohr entscheidet für den absteigenden Ast der schematischen Curve. Das Maximum der Oberflächenspannung ist hiernach für kleine positive Kräfte zu suchen, für um so kleinere, je verdünnter die Lösung ist. Die Bestimmung desselben wird indess verhindert, da der Meniscus schon für sehr kleine positive Kräfte seine Beweglichkeit verliert.

Hieraus würde folgen, dass das Quecksilber in concentrirten KCN-Lösungen negativ gegen die Lösung ist, die natürliche Polarisation ist eine kathodische und die Doppelschicht liegt mit ihrer negativen Fläche im Metall, mit der positiven im Electrolyten: umgekehrt, als in allen übrigen bisher untersuchten Electrolyten.

11. Dies Resultat lässt sich mit Hülfe der Tropfelectroden prüfen. Bekanntlich zeigt sich in allen übrigen Lösungen das tropfende Quecksilber negativ gegenüber dem unteren. Dies Verhalten bildet eine kräftige Stütze für die Annahme, dass das Quecksilber positiv gegen den Electrolyten ist. Die Tropfen lösen sich eher von der Electrode ab, als sich an ihnen eine erhebliche Doppelschicht ausgebildet hat. Das untere Quecksilber zeigt demnach gegenüber dem tropfenden eine electrische Differenz von demselben Zeichen wie gegen den Electrolyten.

Die Versuche wurden mit einer schnell tropfenden Electrode angestellt, deren Güte in anderen Electrolyten erprobt war. In die Leitung zu dem unteren Quecksilber war ein empfindlicher Multiplicator geschaltet. In sehr concentrirten Lösungen von Cyankalium entstand ein schwacher Strom gegen die Richtung der fallenden Quecksilbertropfen. Durch geeignetes Verdünnen war zeitweise jeglicher Strom zu unterdrücken (Doppelschicht = 0, keine Potentialdifferenz zwischen Quecksilber und Electrolyt, Maximum der Oberflächenspannung im natürlichen Zustande). Durch noch weiter gehende Verdünnung kehrte sich die Richtung des Stromes um und hatte, wie in allen übrigen Electrolyten, die Richtung der fallenden Tropfen. Das 3 mm Rohr ergab indessen für diese verdünnte Lösung noch immer eine sofortige Abnahme der Oberflächenspannung mit negativen Kräften und für kleine positive keine merklichen Ausschläge.

Mit Hilfe eines Capillarelektrometers (als Messinstrument) ergab sich in einer Cyankaliumlösung von dem specifischen Gewicht 1,2783 bei $18,5^{\circ}$ (so concentrirt wie möglich), dass das tropfende Quecksilber um etwa 0,07 Dan. positiv gegen das untere war.¹⁾ In der Lösung 3 der Tabelle zeigte es sich noch positiv, dagegen in der Lösung 1 schon negativ gegen das untere (wie in den übrigen Electrolyten).

Diese Resultate wurden in gleicher Weise mit drei verschiedenen Proben des käuflichen Salzes erhalten, deren reinste zu den in der Tabelle angeführten Messungen diente.

12. Zwischen Quecksilber und (saurer) Merkuronitratlösung besteht keine Potentialdifferenz²⁾, und man könnte diese Lösung auf das Maximum der schematischen Curve stellen, wenn das Quecksilber in ihr nicht eine merkwürdig kleine Capillaritätsconstante³⁾ hätte, wie folgende Versuche darthun:

Durch viertägiges Stehen einer 16procentigen Salpetersäurelösung mit überschüssigem Quecksilber ergab sich eine Lösung, welche ca. 24 Proc. HgNO_3 und noch 8 Proc. freie Säure enthielt. Die Capillaritätsconstante war $A_0 = 24,38$. Nach weiteren 4 Tagen war noch etwas Salz gebildet, und dieses musste durch gelindes Erwärmen am Auskrystallisiren verhindert werden. Es ergab sich $A_0 = 24,29$. Wurden 200 ccm Wasser mit $\frac{1}{2}$ ccm dieser Lösung versetzt, so fand sich $A_0 = 29,74$, zeigt also bereits eine sehr bedeutende Erniedrigung gegen die Constante des Wassers. In den concentrirteren Lösungen gab das 3 mm Rohr keinen Ausschlag beim Einschalten von Kräften²⁾, in der letzteren verdünnten kleine Ausschläge, welche von geringen Kräften an von gleicher Grösse blieben. Bei concentrirteren Lösungen hat der Salzgehalt nur einen geringen Einfluss auf die Grösse von A_0 . Auch ist die Genauigkeit der Bestimmung dieser Constanten eine sehr grosse und erleidet besonders keine Aenderung, wenn man die Verbindung des Meniscus mit dem unteren Quecksilber unterdrückt.

1) Natürlich nur eine untere Grenze, vgl. Ostwald, l. c. p. 589.

2) F. Paschen, l. c. p. 56.

3) Vgl. auch König, Wied. Ann. 16. p. 26. 1882.

Spec. Gew. Temp.	A_0	Spec. Gew. Temp.	A_0
1,4053 19,2	24,85 $\pm$ 0,13	1,0561 16,2	27,74 $\pm$ 0,15
1,3041 16	24,99 $\pm$ 0,15		

Da sich an der Trennungsfläche des Quecksilbers in diesem Electrolyten keine Doppelschicht ausbildet,¹⁾ so müssen die so bedeutenden Erniedrigungen der Capillarconstanten einer wesentlich anderen Ursache zugeschrieben werden, als diejenigen der früher besprochenen Electrolyte, welche man nach dem Vorgange von H. von Helmholtz aus der Dehnung der Fläche infolge der dort bestehenden Doppelschicht erklärt. Auch die concentrirten Schwefelsäurelösungen weisen eine sehr bedeutende Erniedrigung von A_0 auf, doch scheint dieselbe mit der Zunahme der electromotorischen Kraft des Maximum Schritt zu halten.

13. Zum Schluss sei ein Versuch erwähnt, der mit Wood's Legirung statt mit Quecksilber im 3 mm Rohr angestellt ist. Auf einem Sandbade wurde das Becherglas mit dem gleichen Metall und einer verdünnten Kochsalzlösung auf etwa 90° erhitzt und dann das 3 mm Rohr mit flüssigem Metall gefüllt und eingesenkt. An der Trennungsfläche bildete sich, wie beim Quecksilber, ein leicht beweglicher Meniscus. Es konnten dieselben regelmässigen Ausschläge beim Einschalten von electromotorischen Kräften nachgewiesen werden, wie diejenigen des Quecksilbers in Kochsalzlösung. Auch zeigte sich ein Maximum bei etwa $-0,5$ Dan. und für höhere Kräfte derselbe sehr bedeutende Abfall der Curve, welchen das Quecksilber in den Lösungen der Salze von Alkalimetallen darbietet.

Phys. Labor. der Acad. Münster i. W., Februar 1890.

1) Paschen, l. c. p. 56.

IV. *Bemerkung zu den Hertz'schen Versuchen über Strahlen electricischer Kraft; von R. Ritter.*

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Kundt habe ich im hiesigen physikalischen Institut die Hertz'schen Versuche über Strahlen electricischer Kraft¹⁾ wiederholt und bestätigt gefunden. Die Apparate, primärer und secundärer Leiter und die beiden parabolischen Hohlspiegel, waren von denselben Dimensionen, wie bei Hrn. Hertz. Es stand mir im Keller des physikalischen Instituts ein gerader Gang zur Verfügung, welcher sich durch seine Länge sehr gut für die Versuche eignete. Als in diesem Gange die Spiegel in einer Entfernung von 38 m einander gegenüberstanden, konnten noch Funken im secundären Leiter wahrgenommen werden.

Um die Versuche bequemer einer grösseren Anzahl von Personen demonstrieren zu können, wurde versucht, die im secundären Leiter erregten Schwingungen durch die Zuckungen eines stromprüfenden Froschschenkels nachzuweisen. Der Versuch gelang in Gegenwart der Herren Prof. Gad und Munk, welche die Freundlichkeit hatten, die Präparation des Froschschenkels zu übernehmen. Hinter dem empfangenden Spiegel wurde an die von den beiden Haupttheilen des secundären Leiters zur Funkenstrecke führenden Drähte je ein dünner Kupferdraht angelöthet. Die beiden freien Enden dieser Kupferdrähte bildeten die Electroden, über welche der Froschnerv gelegt wurde, sodass die Anordnung also einen Nebenschluss zur secundären Funkenstrecke bildete. Waren die Messingkugel und die Kupferspitze der secundären Funkenstrecke zur Berührung gebracht oder so weit voneinander entfernt, dass keine Funken übergehen konnten, so blieb der Froschschenkel in Ruhe; wurde dagegen die Spitze der Kugel so weit genähert, dass Funken übersprangen,

1) H. Hertz, Wied. Ann. 36. p. 769. 1889.

so zuckte der Schenkel beim ersten Auftreten von Funken; wurde die Funkenstrecke so eingestellt, dass fortdauernd Funken übergingen, so traten mehr oder weniger häufige Zuckungen des Froschschenkels ein.

Später habe ich den Versuch in der Art gemacht, dass ich den mit den beiden Hinterbeinen des Frosches in Verbindung gelassenen unteren Theil des Rückgrates festklemmte, sodass die Beine frei beweglich herabhingen. Einer der neben dem Rückgrat entlang laufenden Nerven wurde durchschnitten und möglichst rein präparirt über das freie Ende eines der angelötheten dünnen Kupferdrähte gelegt. Es zeigte sich nämlich, dass der Versuch regelmässiger gelingt und dass die Zuckungen am kräftigsten sind, wenn nur eine der Electroden den Froschnerv berührt. Sobald Funken in der Funkenstrecke des secundären Leiters übergehen, treten alsdann auch lebhaftere Zuckungen desjenigen Beines ein, zu welchem der mit der einen Electrode in Berührung befindliche Nerv gehört, und die Zuckungen hören auf, sobald die secundären Funken erlöschen.

Berlin, Phys. Inst., im Juli 1889.

V. *Ueber das Verhalten von Drahtgittern gegen
electrische Schwingungen;
von H. Rubens und R. Ritter.*

Seit den ersten bahnbrechenden Arbeiten, die Hr. Hertz auf dem Gebiet der strahlenden Electricität veröffentlichte, ist eine grössere Reihe von Forschern auf dem nämlichen Felde thätig gewesen. Diese haben bis vor kurzem alle dieselbe Versuchsmethode zur Anwendung gebracht, deren sich bereits Hr. Hertz bediente. An dem Auftreten oder Verschwinden feiner Funken wurde das Vorhandensein der Schwingung im secundären Leiter geprüft und ihre Intensität aus der Schlagweite und Helligkeit derselben annähernd geschätzt. Erst in allerneuester Zeit sind einige von dieser abweichende Untersuchungsmethoden¹⁾ vorge-

1) G. F. Fitzgerald u. T. Trouton, *Nature* 41. p. 295. 1889. In einer kurzen Notiz gibt Hr. Fitzgerald zwei Beobachtungsmethoden für Hertz'sche Schwingungen an. Die erste besteht darin, aus dem Leitungsvermögen der Funkenstrecke im secundären Leiter für einen constanten Strom auf das Vorhandensein der Schwingungen zu schliessen. Die zweite, welcher er den Vorzug gibt, basirt auf der Beobachtung einer Secundärwirkung, nämlich der Schwankungen eines empfindlichen Galvanometers von grossem Widerstand, wenn dieses als Nebenschluss zu der Funkenstrecke geschaltet wird. Hr. Fitzgerald erwähnt hierbei auch beiläufig eine „bolometer method, which worked fairly well“, die er aber aus Mangel an genügend feinen Drähten einstweilen aufgegeben. — Zur Vermeidung von Irrthümern sei hier erwähnt, dass die unserer Arbeit zu Grunde liegende Versuchsmethode bereits in der Sitzung vom 21. Sept. 1889 der Abth. II der Naturforscherversammlung zu Heidelberg vorgetragen wurde.

W. G. Gregory, *Phil. Mag.* (5) No. 176. p. 54. Jan. 1890. In dieser Abhandlung wird ein Instrument beschrieben, welches sich nur in einigen Einzelheiten von dem Electrodynamometer des Hrn. Hertz (*Zeitschr. f. Instrumentenk.*, Jan 1883) unterscheidet. Die damit erzielte Empfindlichkeit ist indessen für den vorliegenden Zweck nicht ausreichend, so dass Messungen mit demselben nicht vorgenommen werden konnten.

Hr. E. J. Dragoumis ersetzt die Hertz'sche Funkenstrecke durch eine besser sichtbare Geissler'sche Röhre. *Nature*. 39. p. 548. 1889.

R. Ritter, *Wied. Ann.* 40. p. 53. 1890.

schlagen worden, welche vielleicht dem Hertz'schen Beobachtungsverfahren an Empfindlichkeit überlegen sind, aber mit ihm den Nachtheil haben, nur qualitative Resultate zu liefern. In der Auswahl quantitativer Methoden zur Messung dieser schnellen Schwingungen ist man sehr beschränkt, da diese weder im Stande sind, magnetisch auf Eisen einzuwirken, noch gewundene Rollen zu durchfliessen. Eine grosse Reihe der gebräuchlichen electrischen Messapparate wird dadurch zur directen Messung derselben unanwendbar und es musste zu diesem Zweck ein Instrument wesentlich anderer Construction zur Anwendung gebracht werden, in welchem die Schwingung nur ein kurzes Stück eines geradlinigen Leiters zu durchfliessen hat. Ein solcher Apparat ist im 37. Bande dieser Zeitschrift ausführlich beschrieben und seine Verwendbarkeit zu einer Reihe von electrischen Messungen dargethan worden.¹⁾ Er beruht auf der Messung der durch Wechselströme oder electrische Schwingungen in einem Theile der Leitung producirten Stromwärme durch Beobachtung der Aenderung seines Leitungswiderstandes und kann somit als Bolometer für electrische Schwingungen bezeichnet werden.

Mit Hülfe dieses Instruments ist es uns gelungen, einige quantitative Versuche über das Verhalten von Drahtgittern gegen electrische Schwingungen anzustellen, die nach den bisherigen Methoden nicht ausführbar gewesen wären.

Erregung und Concentration der Schwingungen.

Die Erregung und Concentration der electrischen Schwingungen geschah im wesentlichen in der nämlichen Weise, die Hr. Hertz in seiner Arbeit über Strahlen electrischer Kraft²⁾ beschrieben hat. Die beiden parabolisch gekrümmten Cylinderspiegel sowie der primäre Leiter waren selbst den Dimensionen nach genau den dort enthaltenen Angaben gemäss gearbeitet. Dagegen gelangte ein grösseres Inductorium von 60 cm Länge als Schwingungserreger zur Verwendung, welches durch vier Accumulatoren gespeist wurde. Dasselbe

1) A. Paalzow u. H. Rubens, Wied. Ann. 37. p. 529. 1889.

2) H. Hertz, Wied. Ann. 36. p. 769. 1889.

besass einen Unterbrecher aus hartem Metall, welcher etwa hundert Schwingungen in der Secunde ausführte. Ein solcher hatte sich als weit wirksamer erwiesen als der für Inductorien von solcher Grösse sonst übliche Foucault'sche Quecksilberinterruptor, dessen Unterbrechungen für diese schnellen Schwingungen offenbar nicht rapid genug verlaufen.

Der aufnehmende Spiegel befand sich gegenüber dem primären in einer Entfernung, welche im allgemeinen zwischen $3\frac{1}{3}$ und 5 m gewählt wurde. Grössere Entfernungen sind wegen Mangels an Raum nicht zur Anwendung gelangt; indessen lehrt die Empfindlichkeit der Methode, dass selbst auf Strecken von mehr als 100 m der Einfluss der primären Schwingung auf das Bolometer noch wahrnehmbar sein muss.

Der secundäre Leiter und das Bolometer.

Hr. Hertz hatte bei seinen Hohlspiegelversuchen sich eines secundären Leiters bedient, welcher aus zwei 50 cm langen, in der optischen Axe des Spiegels geradlinig ausgespannten Metalldrähten bestand, deren gegenüberstehende Enden mit der secundären Funkenstrecke in Verbindung waren.

Mehrere Gründe haben uns veranlasst, für unsere Zwecke einer anderen Form des Leiters den Vorzug zu geben.

Einmal nämlich war die Krümmung unserer Spiegel keine sehr genaue und die Abweichungen von der parabolischen Gestalt mitunter so beträchtlich, dass im secundären Spiegel an Stelle der idealen Brennnlinie ein mehrere Centimeter breiter cylindrischer Brennraum entstand. Dieser Umstand liess es vortheilhafter erscheinen, einen Leiter von grösserer Ausdehnung zur Anwendung zu bringen.

Zweitens aber erschien uns auch ein weniger extremes Verhältniss in Bezug auf den Widerstand des innerhalb und ausserhalb des Hohlspiegels gelegenen Theil des secundären Leiters von günstigerer Wirkung zu sein. Unter dem letzteren ist der nahezu 3 Ohm betragende Widerstand des Bolometerzweige zu verstehen, welcher von der Schwingung durchheilt werden musste, also in unseren Versuchen die Stelle der Hertz'schen Funkenstrecke vertrat.

Um diesen beiden Anforderungen gerecht zu werden,

wählten wir nach mannichfachen Versuchen als Ersatz für die geradlinigen Metalldrähte zwei etwa 35 cm lange und 10 cm breite, frei aufgespannte Stanniolstreifen (siehe Fig. 1), deren einander zugekehrte Enden mit einer stumpfen Spitze versehen waren, in welche die Zuleitungsdrähte vom Bolometerwiderstand mittelst Klemmschrauben ($c\ c'$) einmündeten. Die Stanniolblätter waren auf schmale Rahmen von Carton aufgeklebt und derart im Brennraum befestigt, dass ihre breite Seite der Oeffnung des Spiegels zugekehrt war.

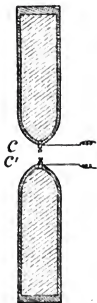


Fig. 1.

Mit Benutzung dieses Leiters erzielten wir die etwa vier- bis fünffache Wirkung, wie bei Anwendung der von Hrn. Hertz beschriebenen Form. Leiter aus $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{8}$ mm dickem Zinkblech von der gleichen Breite gaben weit weniger günstige Resultate, was aus dem oben gesagten ohne weiteres zu verstehen ist. Vielleicht mag hier auch der Umstand noch mitwirken, dass die unebene Oberfläche des Stanniols sich besonders gut zur Absorption der electricischen Strahlen eignet. Es hat uns dies auf den Gedanken gebracht, ob es nicht möglich sei, die Aufnahmefähigkeit der secundären Leiter für electricische Wellen noch mehr zu steigern, indem man die Oberfläche desselben noch unebener macht, doch haben unsere diesbezüglichen Versuche zu keinem Resultat geführt.

Das Bolometer war das nämliche Instrument, welches in der bereits oben citirten Abhandlung beschrieben wurde; es kann daher von einer ausführlichen Besprechung desselben Abstand genommen werden. Der Apparat war uns durch die Güte des Hrn. Prof. Paalzow zur Verfügung gestellt und uns die Mittel bewilligt worden eine Verbesserung, von der später die Rede sein wird, an demselben anzubringen.

In Fig. 2 ist zur besseren Uebersicht das Schema der Stromleitung im Bolometer nebst dem secundären Leiter dargestellt. A bedeutet den empfangenden Spiegel; BB' sind die von der Seite gesehenen Stanniolblätter des secundären Leiters, g das Galvanometer, E die Batterie, $L M N P$

die vier Zweige der Wheatstone'schen Brücke. Die eigentlichen Bolometer- oder Vergleichs-Widerstände M und L bestehen nach Vorschrift wiederum aus vier gleichen, geradlinig ausgespannten Drahtstücken. Diese Vorsichtsmassregel darf nämlich auch hier nicht ausser acht gelassen werden, obwohl man es mit Schwingungen im offenen Stromkreis zu thun hat, welche auch an ihrer Eintrittsstelle in den Bolometerwiderstand keine auf das Galvanometer wirksame Potentialdifferenz hervorbringen könnten. Jedoch gewährt nur diese Art der Anordnung die unbedingte Garantie, dass nicht

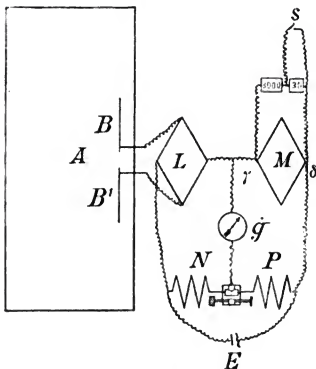


Fig. 2.

ein Theil der Schwingung durch die anderen Zweige der Brücke hindurchgeht, was einen Ausschlag im entgegengesetzten Sinn zur Folge hat oder mindestens auf den zu beobachtenden Effect verkleinernd einwirkt. Beobachtungen an derartig vereinfachten Bolometern haben diese Ueberlegung vollkommen bestätigt.

Vor Beginn der Untersuchung waren die beiden Vergleichswiderstände L und M mit feinem Eisendraht (Radius $r=0,035$ mm) frisch bezogen worden, welcher sich wegen seines hohen Temperaturcoefficienten (derselbe betrug bei dem angewandten Material $k=0,0051$) zu diesem Zweck besonders eignet. Für den Widerstand der Bolometerzweige L und M wurde je 2,89 Ohm, für N und O dagegen je 3,0 Ohm erhalten.

Die letzte Abgleichung der Widerstände geschah im Anfang wieder durch Verschieben der Quecksilbercontacte an den Messdrähten, welche an der Aussenseite des Wärme isolirenden Kastens angebracht waren. Hierauf wurde das Instrument in einen zweiten Kasten gesetzt und zu weiterem Schutz gegen äussere Temperatureinflüsse mit Watte bedeckt. Es zeigte

sich jedoch bald, dass diese Art der Regulirung bei der ausserordentlich hohen Temperaturempfindlichkeit, bei welcher es zu dem vorliegenden Zweck gebraucht werden musste, nicht ausreichte. Das Eingreifen der Hand, selbst in den äusseren Kasten, besonders aber das Berühren der Brückendrähte verursachte jedesmal lang andauernde Temperaturschwankungen, welche sich durch ein fortwährendes Wandern der Scala im Fernrohr bemerkbar machten. Dieser Uebelstand wurde fast vollkommen beseitigt durch eine Vorrichtung, welche es ermöglichte, die Einstellung des Contacts der Hauptbrücke von aussen her mit Sicherheit und Bequemlichkeit vorzunehmen. Mit dem Brückenklötz befand sich in starrer Verbindung ein hohles Metallstück, welches auf seiner Innenseite mit Muttergewinde versehen war. Dieses konnte durch einen einfachen Handgriff gegen eine Schraubenspindel gepresst werden, welche mittelst zweier Lager parallel zu dem Messdraht drehbar befestigt war: Auf der einen Seite über das Lager hinaus verlängert, war sie an ihrem Ende rechteckig abgekantet, sodass ein darauf passender Schlüssel durch ein Loch in der Wand des äusseren Kastens aufgesetzt und so ohne Mühe die feinere Abgleichung der Widerstände von aussen her vollzogen werden konnte.

Die jetzt noch auftretenden Schwankungen rührten fast ausschliesslich von Variationen in der Intensität des Hilfstromes her. Dieselben hätten sich durch Anwendung constanterer Elemente wohl gänzlich vermeiden lassen, waren aber anderen Fehlerquellen, insbesondere den ungleichen Entladungen des Inductoriums gegenüber so geringfügig, dass von weiteren diesbezüglichen Verbesserungen Abstand genommen werden konnte.

Hilfsapparate.

1. Als Stromquelle diente entweder ein Daniell'sches Element oder ein Accumulator, deren Stromintensität durch Einschalten von Widerstand auf ungefähr 0,15 Amp. erhalten wurde.

2. Ein ausserordentlich empfindliches Galvanometer von kleinem Widerstand ist zur Ausführung der hier beschrie-

benen Versuche unentbehrlich. Wir benutzten bei Beginn unserer Untersuchung mit Erfolg ein astatisches Glockengalvanometer von Siemens und Halske, erhielten aber später noch weit bessere Resultate mit einem astatischen Thomson'schen Instrument, welches zu diesem Zwecke in der Werkstatt von Elliott Broth. in London mit kleinem Widerstand (5 Ohm) ausgeführt worden war. Das Instrument genügt in der That allen Anforderungen in hohem Maasse, die irgend an ihre Leistungsfähigkeit gestellt werden können, und verbinden ein sonst unerreichtes Maass von Empfindlichkeit mit einer ausserordentlich einfachen und bequemen Art der Aufstellung. Zur besseren Ausnutzung des ziemlich kleinen Spiegels (0,7 cm Durchmesser) wurde ein Scalenabstand von nur 1 m und eine auf halbe Millimeter getheilte Scala gewählt, deren Theile jedoch dem Beobachter durch ein etwa 15mal vergrösserndes Fernrohr als Millimeter erschienen. Unbeschadet der Constanz des Nullpunktes konnte bis zu einer Schwingungsdauer von etwa 6 Secunden astasirt werden, wobei das astatische System nahezu aperiodisch schwang. Die auf einen Scalenthail bezogene Constante des Instrumentes betrug unter diesen Bedingungen, die während der ganzen Untersuchung bestehen blieben:

$$k = 2,11 \cdot 10^{-9} \text{ Amp.}$$

An den bereits erwähnten Siemens'schen Galvanometern von gleichem Widerstande haben wir unter denselben Umständen nur etwa den sechsten Theil der Empfindlichkeit erreichen können.¹⁾

Endlich ergaben Versuche, die wir mit dem sogenannten Mikrogalvanometer von Hrn. Rosenthal anstellten, dass dieses Instrument in Bezug auf Empfindlichkeit die Siemens'schen Galvanometer nur gerade erreicht, also in dieser

1) In Uebereinstimmung hiermit gibt Robert v. Helmholtz die Constante eines solchen Instrumentes gelegentlich seiner bolometrischen Untersuchungen über Licht- und Wärmestrahlung verbrennender Gase zu $k = 8,1 \cdot 10^{-9}$ Amp. Da diese Angabe auf 2,7 m Scalenabstand bezogen ist, so ergibt sich daraus für das von uns zur Anwendung gebrachte Thomson'sche Galvanometer eine nahezu 5 mal grössere Empfindlichkeit.

Beziehung um denselben Betrag hinter denen von Thomson zurückbleibt.¹⁾

Empfindlichkeit des Bolometers.

Wir haben zu unterscheiden zwischen der Temperaturempfindlichkeit E und der Stromempfindlichkeit J unseres Bolometers. Unter ersterer verstehen wir die in Celsiusgraden gemessene Temperaturerhöhung des einen Bolometerwiderstandes, welche erforderlich ist, um an dem Galvanometer einen Ausschlag von einem Scalentheil zu bewirken. Diese Grösse konnte durch einen am Bolometerwiderstand M angebrachten, in Fig. 2 angedeuteten Nebenschluss vor und während jeder Versuchsreihe mit Bequemlichkeit gemessen werden. Die Punkte γ und δ waren durch eine zweite Leitung permanent miteinander verbunden, deren Widerstand 3000 Ohm betrug, also denjenigen von M um das 1000fache übertraf. Mit Hülfe des Schlüssels s konnte aus dieser Leitung nach Belieben 30 Ohm Widerstand ein- oder ausgeschaltet werden. Hierdurch wurde der Widerstand des Nebenschlusses um $\frac{1}{100}$, mithin das Gesamtleitungsvermögen des Bolometerzweiges um $\frac{1}{100\,000}$ verändert, was mit Rücksicht auf den Temperaturcoefficienten 0,0051 des angewandten Eisendrahtes einer Temperaturerhöhung um nahezu $0,002^\circ$ äquivalent ist. Der beim Oeffnen und Schliessen des Schlüssels am Galvanometer beobachtete Ausschlag war natürlich seiner Grösse nach abhängig von der Intensität des die Brücke speisenden Hilfsstromes. Da jedoch dieser letztere in ziemlich engen Grenzen constant ($= 0,15$ Amp.) gehalten wurde, so beobachteten wir gewöhnlich mit geringer Abweichung etwa 70 Scalentheile, was also einer Temperaturempfindlichkeit:

1) W. H. Julius, der sich bei seinen Untersuchungen über Licht- und Wärmestrahlen verbrannter Gase (Nov. 1889) eines Rosenthal'schen Mikrogalvanometers von 3 Ohm Widerstand bediente, gibt für einen Scalenabstand von 6,5 m die Constante desselben zu $k = 3,7 \cdot 10^{-9}$ Amp., was unter der Voraussetzung, dass die Stromempfindlichkeit eines Galvanometers mit der Wurzel aus dem Widerstand zunimmt, auf unsere Verhältnisse umgerechnet einen Werth $k_1 = 9,3 \cdot 10^{-9}$ Amp. ergeben würde. Dies entspräche etwa dem vierten bis fünften Theil der von unserem Galvanometer erreichten Stromempfindlichkeit.

$$E = \frac{0,002^{\circ}}{70} = 0,0428^{\circ}$$

entspricht. Bei Anwendung der subjectiven Beobachtungsmethode hat es keinen Zweck, diese Empfindlichkeit etwa durch Verstärkung der Hilfsbatterie noch weiter zu steigern, da die Schwankungen des Nullpunktes in gleichem Maasse zunehmen. Wählt man dagegen die Methode der objectiven Darstellung mit Hilfe des Lichtzeigers, so ist es rathsam, mit grösserer Stromintensität und dementsprechend erhöhter Empfindlichkeit zu arbeiten, besonders, wenn es sich nicht um quantitative Messungen, sondern um Demonstration qualitativer Erscheinungen handelt. Die äusserste Empfindlichkeit, welche wir überhaupt zur Anwendung brachten, war dem Grössengebiet nach dieselbe, welche Langley¹⁾ für seine Bolometer angibt, nämlich: $E = 0,0410^{\circ}$.

2. Als Stromempfindlichkeit J des Bolometers soll diejenige Stromintensität bezeichnet werden, welche beim Durchfliessen des Bolometerwiderstandes diesen um E Celsiusgrade erwärmt, d. h. am Galvanometer einen Ausschlag von einem Scalenthail hervorbringt. Hat man es mit Wechselströmen oder gar mit Schwingungen zu thun, so muss aus leicht einzuschendenden Gründen der Ausdruck für die Stromintensität J ersetzt werden durch:

$$\sqrt{\frac{1}{t} \int i_0^2 dt},$$

worin i_0 die während des Zeittheilchens dt herrschende Stromintensität bedeutet.

Bevor wir jedoch auf die experimentelle Bestimmung der Grösse J eingehen, muss kurz angedeutet werden, in welcher Weise bei den nachstehenden Messungen die Galvanometerablesungen vorgenommen wurden. War durch Schliessen der das Inductorium speisenden Batterie der Funkenstrom im primären Leiter erregt, so setzte sich die Scala sofort in rasche Bewegung, hielt aber nach etwa 6 Secunden (der Schwingungsdauer) für kurze Zeit in ihrer Bewegung inne, um dann dieselbe langsam bis zum endgültigen Ausschlag fortzusetzen. Letzterer wurde jedoch niemals abgewartet, son-

1) Langley, Phil. Mag. 21. p. 402. 1886.

dern der nach 6 Secunden eintretende Stillstand abgelesen und als Maass der Schwingung benutzt. Waren die Ausschläge sehr klein, z. B. weniger als 30 mm, so war die Bewegung der Nadel an und für sich langsam und der Moment des Stillstandes schwer zu constatiren. Zur Vermeidung von Irrthümern wurde daher mit Hülfe eines Metronoms nach 6 Secunden der Funkenstrom regelmässig unterbrochen. Fehler in der Zeitbestimmung, die übrigens sicherlich nicht mehr als eine halbe Secunde betrug, waren hierbei wegen der am Ende der Periode ausserordentlich geringen Geschwindigkeit der Nadel von verschwindendem Einfluss.

Dass die so gemessenen Ausschläge thatsächlich proportional der Energie der electrischen Strahlung sind, ist mit Strenge kaum nachzuweisen. Indessen gibt es mehrere Gründe, die wesentlich zu Gunsten dieser Annahme sprechen. Einmal nämlich hat sich ein analoges Verfahren an Bolometern, welche zur Messung von Wärmestrahlen bestimmt sind, als streng richtig erwiesen. Zweitens aber haben Versuche ergeben, dass die erwähnte Beobachtungsmethode für constanten Strom auch im vorliegenden Falle zu richtigen Resultaten führt. Die folgende Tabelle gibt darüber Aufschluss. Die Zahlen der ersten Spalte enthalten die aus der electromotorischen Kraft eines Daniells 1,1 und dem Widerstand des Stromkreises berechnete Intensität eines nach Art der electrischen Schwingung in den Bolometerwiderstand eingeführten Stromes i . Die zweite Spalte gibt die nach 6 Secunden erhaltenen Ausschläge α , die dritte schliesslich $i/\sqrt{\alpha}$. (Siehe Tab. I p. 65).

Diese letzte Grösse, welche innerhalb der Fehlergrenzen constant bleibt, ist aber nichts anderes, als die oben besprochene Stromempfindlichkeit des Bolometers; denn für den Ausschlag $\alpha = 1$ geht i über in J .

Die Tabelle lehrt uns also neben der Berechtigung des Verfahrens auch den Zahlenwerth für die gesuchte Grösse kennen. Im Mittel ist:

$$J = 0,0244 \text{ Amp.}$$

Da die von uns beobachteten Ausschläge sich dem Grössengebiet nach zwischen 20 und 300 Scalentheilen bewegten, so können die von uns gemessenen Schwingungen

ihrer Wärmewirkung nach mit Strömen von etwa $\frac{1}{300}$ bis $\frac{1}{1000}$ Amp. verglichen werden.

Tabelle I.

i in Amp.	Ausschlag α		$J = \frac{i}{\sqrt{\alpha}}$
	Einzelbeob. ¹⁾	Mittel	
0,001 095	20,5 20,5	20,5	0,000 242
0,001 369	31,4 32,0	31,7	242
0,001 823	58,0 57,0	57,5	241
0,002 727	126 128	127	246
0,005 400	480 483	482	246

Beseitigung von Nebeneinflüssen.

Bevor wir an quantitative Messungen gehen konnten, mussten wir uns von störenden Nebeneinflüssen befreien, welche leicht die zu beobachtende Erscheinung überdecken können. Für den Fall, dass die Galvanometerausschläge nur durch die Strahlen des primären Leiters verursacht werden, muss es möglich sein, dieselben durch ein zwischen die beiden Spiegel gebrachtes Gitter aus vertical stehenden Drähten vollständig zu vernichten. Ein solches blendet bekanntlich nur die Wirkung der electricen Strahlen ab, dagegen müssen alle Nebeneinflüsse auf das Galvanometer unbehindert fortbestehen.

Hierzu gehört in erster Linie die directe magnetische Einwirkung des Inductoriums auf das Galvanometer, von welcher man sich indessen leicht durch Drehen des Inductoriums in eine besondere Lage befreien kann. Dieselbe ist dadurch defnirt, dass die durch den Eisenkern des Inductoriums im Raum producirt magnetischen Kraftlinien am Aufstellungsort des Galvanometers mit der magnetischen Axe

1) Die als Einzelbeobachtungen bezeichneten Zahlen sind Mittel aus je zwei mit entgegengesetzter Stromrichtung beobachteten Ausschlägen. Diese erfolgten natürlich beidesmal nach derselben Seite.

der Nadel gleiche Richtung haben. Ferner müssen die Zu-leitungsdrähte von der Batterie zum Inductorium und von diesem zum primären Leiter in genügender Entfernung vom Galvanometer sein, weil sonst Inductionswirkungen von Seiten der diese Drähte durchfliessenden Ströme auf das Galvano-meter stattfinden können.

Endlich dürfen die vom secundären Leiter zum Bolo-meter führenden Drähte nicht von den electrischen Strahlen belichtet werden, da bei der Empfindlichkeit der Methode auch hierdurch die Reinheit der zu beobachtenden Erscheinung gestört wird. Es ist daher gut, dieselben so kurz wie möglich zu machen.

Die Reinheit der Polkugeln und namentlich ihre individuelle Verschiedenheit in ihrer Eigenschaft als positive oder negative Electrode hatten grossen Einfluss auf die Stärke der Schwingung. Waren daher die Kugeln frisch geputzt und von Neuem eingesetzt worden, so musste zuerst durch Umlegen des Commutators am Inductorium diejenige Stromrichtung gefunden werden, welche die günstigere war. Das Putzen der Kugeln geschah in der Regel vor, nie während einer Versuchsreihe.

Wie bereits erwähnt, bestand die Hauptfehlerquelle in den Unregelmässigkeiten der primären Funken, die theils durch die Veränderung der Kugeloberflächen während einer Versuchsreihe, theils durch ungleichmässiges Functioniren des Unterbrechers verursacht wurden. Dieser Umstand veranlasste uns dazu, allen unseren Versuchen eine in dem Folgenden näher zu besprechende symmetrische Form zu geben.

Die Versuche.

Durchlässigkeit des Drahtgitters.

Wir haben zunächst mit Hülfe der oben ausgeführten Methode den von Hrn. Hertz beschriebenen Einfluss eines in den Strahlengang eingeschalteten Drahtgitters bei verschiedener Neigung der Drähte gegen die Schwingungsrichtung der primären Strahlen in Bezug auf die Intensität und Richtung der durchgelassenen Schwingung messend zu verfolgen.

Das Gitter, dessen wir uns zu diesem Zwecke bedienten, bestand aus 1 mm dicken Kupferdrähten, welche in einem Abstände von 1,5 cm¹⁾ auf einem achteckigen Holzrahmen von 167 cm Durchmesser aufgespannt waren (siehe Fig. 3). Der Rahmen wurde durch zwei senkrecht zu einander stehende Querleisten zusammengehalten, welche gleichzeitig den Zweck hatten, die zur Umdrehung des Gitters dienende Axe aufzunehmen. Diese war in einem leichten, aber stabilen Holzgestell drehbar befestigt, und es konnten daher die Gitterdrähte jederzeit schnell und bequem in den gewünschten Winkel zur primären Schwingung eingestellt werden.

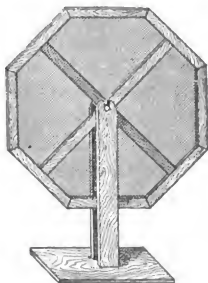


Fig. 3.

In dem Folgenden theilen wir zwei mit Hülfe dieses Gitters angestellte Versuchsreihen mit welche in den Tabellen II und III zusammengestellt sind.

Tabelle II.

C	Ausschläge		Mittel γ	$\sqrt{\gamma}$ $\sin^2 C$
	α	β		
90°	193	159	170	13,05
	162	171		
	170	165		
67 ¹ / ₂	127	149	135	13,60
	134	121		
	134	145		
60	103	82	94	12,90
	88	110		
	88	94		
45	48	43	47	13,70
	49	47		
	48	46		

Tabelle III.

C	Ausschläge		Mittel γ	$\sqrt{\gamma}$ $\sin^2 C$
	α	β		
90°	102	114	105	10,25
	99	108		
	107	98		
67 ¹ / ₂	69	73	73	10,02
	76	75		
	73	71		
60	52	63	55,5	9,95
	57	51		
	53	57		
45	26	26	25,2	10,04
	24	24		
	26	25		

1) Noch geringere Abstände zu nehmen, hielten wir für unnöthig, da wir an einem ähnlichen Gitter mit 3 cm Drahtabstand bereits die nämlichen Wirkungen beobachteten.

Die beiden Versuchsreihen wurden an verschiedenen Tagen mit verschiedenen Spiegelabständen ausgeführt. Die erste Spalte gibt den Winkel C zwischen der Richtung der Gitterdrähte und der primären Schwingung. Die Zahlen der zweiten Spalte sind die in der oben angegebenen Weise beobachteten Galvanometerausschläge. Wie bereits erwähnt, wurden die Versuche stets symmetrisch angeordnet. Bei horizontaler Gitterstellung, d. h. mit dem Winkel $C = 90^\circ$ wurde begonnen und für diese, sowie die folgenden Stellungen $C = 67\frac{1}{2}^\circ$, 60° und 45° je drei Ausschläge abgelesen, worauf in genau umgekehrter Reihenfolge die sämtlichen Beobachtungen wiederholt wurden.¹⁾ Die in dem ersten Theile einer solchen Versuchsreihe gewonnenen Zahlen α sind in der linken Hälfte der zweiten Spalte vermerkt, die entsprechenden β des zweiten Theiles auf der rechten Seite derselben eingetragen. Ihre Uebereinstimmung liefert uns ein Urtheil über die Constanz der Schwingung während der Versuchsdauer und ist somit ein Kriterium für die Brauchbarkeit der ganzen Versuchsreihe.

Aus den Mittelwerthen γ ist schliesslich der Ausdruck $\sqrt{\gamma}/\sin^2 C$ berechnet und in der vierten Spalte zusammengestellt worden. Dieser Ausdruck hat eine bestimmte physikalische Bedeutung. Nimmt man nämlich an, dass, analog dem für Lichtwellen geltenden Polarisationsgesetz, nur die zu einer im Gitter festliegenden Richtung senkrechte Componente der electricischen Schwingung durchgelassen wird und dass eine gleiche Schwächung bei der Zurückführung zur verticalen Schwingungsrichtung im secundären Leiter erfolgt, dass ferner die Ausschläge γ proportional der Energie der Strahlung, also $\sqrt{\gamma}$ proportional ihrer Amplitude sind und schliesslich, dass die erwähnte feste Richtung mit derjenigen

1) Auch für den Winkel $C = 0^\circ$, d. h. bei verticaler Stellung der Gitterdrähte haben wir regelmässig noch kleine Ausschläge beobachten können. Wir glauben jedoch diese den Unregelmässigkeiten des Gitters, sowie Schwankungen in der Richtung der primären Schwingung zuschreiben zu müssen. Diese letzteren können leicht eintreten, wenn die Reinheit der Polkugel gelitten hat und der Entladungsfunke nicht mehr auf dem Wege der kürzesten Verbindung, sondern in schräger Richtung den Luftraum durchbricht.

der Gitterdrähte zusammenfällt, so bedeutet $\sqrt{\gamma/\sin^2 C}$ eine der ursprünglichen Schwingungsamplitude proportionale Grösse.

In der That erweist sie sich als innerhalb der Fehlergrenzen von der Stellung des Gitters unabhängig, und es erscheinen uns daher die oben gemachten Voraussetzungen jedenfalls in erster Annäherung gerechtfertigt.

Um uns zu überzeugen, dass die vom Gitter durchgelassene Schwingung thatsächlich senkrecht zur Richtung der Drähte erfolgt, haben wir ferner den folgenden Versuch ausgeführt:

Wir gaben den Gitterdrähten eine unter 45° gegen die primäre Schwingung geneigte Stellung und untersuchten den Einfluss eines zweiten, in den Strahlengang eingeschalteten Gitters. Derselbe erwies sich als verschwindend, wenn die Drähte des letzteren ebenfalls unter 45° zur Verticalen geneigt, und zwar mit denen des ersteren gleich gerichtet waren. Die Resultate zweier diesbezüglicher Versuchsreihen sind in der nächsten Tabelle zusammengestellt.

Tabelle IV.

Ausschläge beim Einschalten des Gitters				$\frac{\beta}{\alpha}$
α allein		α und b		
Einzelbeob. ¹⁾	Mittel α	Einzelbeob.	Mittel β	
48	49	49	49	1,000
50				
45	46,7	47	46,5	0,998
46		46		
49				

Die Zahlen der dritten Spalte sind nur innerhalb der Fehlergrenze von Eins verschieden, und es muss daher angenommen werden, dass die Schwingung hinter dem ersten Gitter normal zur Drahtrichtung des zweiten, also auch senkrecht zu der des ersten erfolgt.

Das relative Reflexionsvermögen des Gitters.

In der bereits mehrfach citirten Arbeit über Strahlen electricer Kraft beobachtet Hr. Hertz, dass ein Drahtgitter im Stande ist, als reflectirende Wand zu wirken, wenn

1) Die „Einzelbeobachtungen“ sind Mittel aus je drei Ablesungen.

die Richtung der auffallenden Schwingung mit derjenigen der Gitterdrähte zusammentrifft. Wird das Gitter aus dieser Stellung herausgedreht, so nimmt sein Reflexionsvermögen ab und verschwindet vollkommen, wenn die Drähte auf der Schwingungsrichtung senkrecht stehen. Wir haben nun, den Versuchen über die Durchlässigkeit des Gitters analog, das Reflexionsvermögen desselben als Function der Gitterstellung untersucht.

Die Axen der beiden Spiegel wurden unter einem Einfallswinkel von 30° derart auf das reflectirende Gitter gerichtet, dass die gesammte Weglänge eines Strahles von Brennnlinie zu Brennnlinie $4\frac{1}{2}$ m betrug. Die Beobachtungen wurden auch in den Einzelheiten genau in der oben mitgetheilten Weise angeordnet, sodass von einer Beschreibung derselben an dieser Stelle Abstand genommen werden kann. Tab. V enthält eine der beobachteten Reihen. Mit guter Annäherung erweist sich hier der Ausdruck $\sqrt{\gamma}/\cos^2 C$ als von C unabhängig.

Tabelle V.

C	Ausschläge		Mittel γ	$\frac{\sqrt{\gamma}}{\cos^2 C}$
	α	β		
0°	95	105	104	10,20
	115	95		
	110	103		
$22\frac{1}{2}$	84	86	82	10,55
	80	79		
	83	82		
30	59	55	59,5	10,25
	60	60		
	65	59		
45	27	25	25,6	10,12
	24	27		
	25	26		

Es müsste dieses in aller Strenge der Fall sein, wenn das Gitter die volle nicht durchgelassene Strahlung oder einen dieser proportionalen Theil reflectirte und zwar derart, dass die Schwingungen nach der Reflexion in der Richtung der Gitterdrähte erfolgen.

Von der Richtigkeit des letzten Theiles dieser Annahme haben wir uns durch besondere Versuche überzeugt, die mit den

in Tab. IV mitgetheilten grosse Aehnlichkeit besitzen. Die Drähte des reflectirenden Gitters *a* wurden unter 45° zur Verticalen geneigt und ein zweites Gitter *b* in den Gang der reflectirten Strahlen eingeschaltet, dessen Drähte mit der Projection der reflectirenden auf seine Ebene einen rechten Winkel bildeten. In dieser Stellung war der Einfluss des Gitters *b* auf die Intensität der im secundären Leiter beobachteten Strahlung unmerklich, wie aus Tab. IV hervorgeht.

Tabelle VI.

Ausschläge erhalten bei Reflexion				$\frac{\alpha}{\beta}$
von a allein		und Einschalten von b		
Einzelbeob.	Mittel α	Einzelbeob.	Mittel β	
113	114,5	113	115,5	0,992
116		118		

Dieser Versuch spricht nicht nur für die oben gemachte Annahme, sondern zeigt auch, dass die electriche Strahlen nach ihrer Reflexion am Gitter noch wesentlich linear polarisirt sind.

Das absolute Reflexionsvermögen des Gitters.

Die in dem vorhergehenden Abschnitt mitgetheilten Versuche hatten uns zu der Annahme genöthigt, dass das Gitter bei jeder Stellung der Drähte den nämlichen Bruchtheil der nicht durchgelassenen Strahlung reflectirt. Es erschien uns von Interesse, die Grösse dieses Bruchtheils, d. h. das absolute Reflexionsvermögen des Gitters bei vertical gerichteten Drähten durch Versuche festzustellen.

Zur Erreichung dieses Zweckes galt es, in schneller Folge bei möglichst unveränderter Funkenstrecke und gleicher Weglänge der Strahlen, kurz unter sonst gleichen Umständen abwechselnd die directe und die vom Gitter reflectirte Strahlung zu messen. Für eine Incidenz von 45° haben wir eine Reihe solcher Versuche ausgeführt; das Schema derselben ist in Fig. 4 angedeutet. Der primäre Spiegel wurde in die mit 1 be-

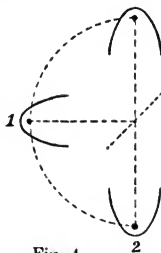


Fig. 4.

zeichnete Stellung gebracht und die Intensität der reflectirten Strahlung durch drei Galvanometerausschläge festgestellt. Dann wurde das Gitter rasch entfernt, der primäre Spiegel dem secundären in der Lage 2 gegenüber gestellt und abermals am Galvanometer drei Ablesungen beobachtet, worauf die Messung in der Stellung 1 der Symmetrie halber wiederholt wurde. Um die Schnelligkeit und Bequemlichkeit der Einstellung zu fördern, hatten wir die beiden Stellungen des primären Spiegels mit Kreide auf dem Fussboden markirt. In der folgenden Tabelle sind die Resultate von drei in der oben beschriebenen Weise angestellten Versuchsreihen zusammengestellt.

Tabelle VII.

Nr. der Ver- suchsreihe	Intensität d. directen Strahlung in Scalenth.	Intensität der reflect. Strahlung in Scalenth.	Reflexions- vermögen
1	86	84	0,976
2	87	84	0,966
3	85	84	0,989

Bei verticaler Stellung der Gitterdrähte wird also die electriche Schwingung nahezu vollständig reflectirt. Das Gitter absorbirt mithin nur einen sehr kleinen Theil der auffallenden Strahlung.

Versuche über Reflexion an Glasplatten.

Zum Schluss sei noch bemerkt, dass wir auch eine grössere Reihe von Versuchen unternommen haben, um das Reflexionsvermögen des Glases für electriche Wellen zu ermitteln. Es wurden zu diesem Zweck eine oder zwei Spiegelglasplatten von ungefähr 0,7 cm Dicke unter verschiedener Neigung abwechselnd in den Strahlengang eingeschaltet und aus demselben entfernt. Es ist uns jedoch niemals gelungen, hierbei eine Veränderung der Ausschläge zu constatiren. Dies ist aus den Zahlen der folgenden Tabelle ersichtlich, welche die Mittelwerthe von fünf diesbezüglichen Versuchsreihen enthält.

Tabelle VIII.

Versuch Nr.	Zahl der Platten	Neigung der Platten	Ausschläge	
			direct	durchgel.
1	2	{ senkrecht zur Strahlenrichtung }	131	128
2	2		87	86
3	1	Unter 45° zur Strah- lenrichtung geneigt. Einfallsebene zur Schwingungsebene	108	109
4	1		138	139
5	2		97	100

Trotz des negativen Charakters dieser Versuchsergebnisse lassen sich zwei Thatfachen aus denselben herleiten. Einmal nämlich ist die Absorption des Glases für electriche Wellen von dieser Länge verschwindend und zweitens tritt, jedenfalls für Scheiben von dieser Dicke, keine merkliche Reflexion ein. Hr. Trouton¹⁾, der ebenfalls eine Reflexion electriche Wellen an Glasscheiben nicht constatiren konnte, erklärt dieses Factum dadurch, dass die von der Vorderseite der Glasplatte reflectirten Strahlen von den an der Rückwand mit Verlust einer halben Wellenlänge reflectirten durch Interferenz vernichtet werden. Diese Erklärung ist jedenfalls für Glas nicht zutreffend, da nach unseren Versuchen die electriche Strahlung durch Einschalten solcher Glasscheiben überhaupt nicht geschwächt wird. Der Grund dieser Erscheinung scheint uns vielmehr darin zu liegen, dass zur Reflexion dieser langen Wellen die Dicke der reflectirenden Schicht noch nicht ausreicht.

Berlin, Phys. Inst. der Univ., im Februar 1890.

1) T. Trouton, Nature. 41. p. 398. 1889.

**VI. Bemerkungen zur Abhandlung
des Hrn. Adolf Heydweiller „Ueber Funkenent-
ladungen des Inductoriums in normaler Luft“¹⁾;
von A. J. von Oettingen.**

Die Versuche des Hrn. Heydweiller haben mein volles Interesse in Anspruch genommen, da sie in ein Gebiet fallen, das ich selbst vor langer Zeit bearbeitet habe. Hr. Heydweiller sagt p. 535: „Da systematische Messungen der in Funken übergehenden Electricitätsmengen noch kaum vorliegen, so wurden meine früheren Versuche von neuem aufgenommen und in mehrfacher Richtung erweitert und ergänzt.“

Ich schliesse aus diesen Zeilen, sowie aus vielen anderen Stellen der Abhandlung, dass der Verfasser meine Untersuchungen²⁾ nicht gekannt hat, obwohl dieselben ganz dieselbe Frage behandeln, und, wie ich zeigen werde, in einiger Hinsicht hinter seinen Resultaten nicht zurückstehen. Zunächst habe ich schon vor 30 Jahren, als ich, in Berlin wohnend, verschiedene Apparate untersuchte, bemerkt, dass, je grösser das Inductorium, um so präciser die inducirten Ladungen durch Funkenstrecken hindurch ausfielen. Mein Inductorium, welches genauer in der citirten Abhandlung beschrieben ist, war damals weitaus das grösste, und von Ruhmkorff auf meine Bestellung ausgeführt worden. Fast gleichzeitig erhielt Prof. Magnus ein ebensolches von fast gleicher Grösse. Ich hatte hauptsächlich die Vorarbeiten von Koosen³⁾ zu berücksichtigen, die Hr. Heydweiller auch nicht namhaft macht. — Mein Fortschritt gegen Koosen bestand nicht nur in dem bedeutend grösseren Umfange aller Versuche, entsprechend dem grösseren Apparate, sondern vor allem auch in der Verbesserung des Galvano-

1) A. Heydweiller, Wied. Ann. 38. p. 534. 1889.

2) A. J. v. Oettingen, Pogg. Ann. 115. p. 513. 1862; 118. p. 369. 1863.

3) Koosen, Pogg. Ann. 97. p. 212. 1857; 107. p. 193. 1859.

meters, welches an Güte auch jetzt, nach 30 Jahren, von Hrn. Heydweiller's Messvorrichtung nicht nur nicht übertroffen wird, sondern vielmehr mir weit leistungsfähiger erscheint. Während Hrn. Heydweiller's Beobachtungen „nach zwei Seiten hin eine Grenze gesteckt war“, da „bei hohen Spannungen die Isolirung, namentlich der Galvanometerrollen, zu schwierig, und bei kleinen Electricitätsmengen die Unregelmässigkeiten zu gross wurden“, brauchte ich über solche Uebelstände nicht zu klagen, und wenn Hr. Heydweiller weiter sagt: „aus den angeführten Gründen war es nicht möglich, die Versuche über Funkenstrecken von mehr als 0,6 cm auszudehnen, und auch bis zu dieser Grenze gelang es erst nach längerem Bemühen regelmässige Resultate zu erhalten durch sorgfältige Isolirung und peinliche Vermeidung aller scharfen Kanten“, so darf ich wohl darauf hinweisen, dass ich weiter kam, da ich bis 3,4 cm Funkenstrecken anwandte, und diese Grenze durchaus noch nicht die äusserst erreichbare war.

Dieser Art sind meine Versuche¹⁾, wo die Schlagweite von 0 bis 3,4 cm variirt wird. Denselben Spielraum hat eine andere dort mitgetheilte Tabelle p. 377. Ausser den stets in erster Columnne verzeichneten „freien Inductionsstössen“ bringe ich Messungen, wo eine Batterie von variirter Capacität die inducirte Electricität aufnahm, und zwar ward nicht blos der erste, sondern eine ganze Reihe von darauffolgenden Stössen gemessen bis zum Momente der Selbstentladung. Die Dichtigkeit der in der Batterie im Maximum aufzunehmenden Electricitätsmenge wurde bestimmt, und p. 387 unter ein Gesetz gebracht, welches nicht ohne Bedeutung ist für die interessanten theoretischen Gesichtspunkte des Hrn. Heydweiller. Letzterer scheint annehmen zu wollen, die im Funken fortgehende Inductionsentladung breche ab, wenn die Intensität nahezu auf den Werth herabgesunken ist, der beim Durchbruch der Funkenstrecke stattfand; [*gk* (s. d. Fig.) wird sogar etwas grösser als *ei* angenommen]. — Das widerspricht dem von mir aufgestellten Gesetz, demgemäss der einmal durchbrochene Funkencanal,

1) A. J. v. Oettingen, Pogg. Ann. 118. p. 373. 1863.

der ja sehr viel besser als kalte Luft leitet, bei einer Dichtigkeit proportional der Quadratwurzel aus der Schlagweite abbricht. Wenn auch meine Versuche sich auf die in Flaschen aufgespeicherte Electricität bezogen, so findet doch hier gewiss eine Analogie statt. So lange vom Inneren des Inductoriums aus ein Gefälle besteht nach der Funkenstrecke zu, wird der Inductionsstrom fort dauern, und erst bei einem viel kleineren Potentialgefälle abbrechen, als zum ersten Durchbruche der Luft nöthig war.

Seinen fünften Abschnitt beginnt Hr. Heydweiller mit den Worten: „Im allgemeinen sind wohl die Entladungen eines Inductoriums durch eine Funkenstrecke oscillirende“; und weiter: „es lässt sich aber zeigen, dass bei Apparaten von so grossen Dimensionen und so hohem Selbstinductionscoëfficienten die Bedingungen zur Entstehung von Schwingungen nicht günstig sind, ja wahrscheinlich solche gar nicht auftreten“. Dieser Ausspruch kann leicht missverstanden werden. Wenn Condensatoren irgend welcher Art sich durch die secundäre Spirale als eingeschalteten Widerstand entladen, so sind die Bedingungen für alternirende oder oscillirende Entladungen äusserst günstig. In meiner oben erwähnten Abhandlung sind die mannichfaltigsten Erscheinungen untersucht. Ja die Entdeckung negativer Rückstände wurde mir nur durch diese Verhältnisse ermöglicht. Ich erinnere an die erste Beobachtung dieser Art¹⁾, und den merkwürdigen Satz, demgemäss ein mit mehreren Inductionsstössen geladener Condensator stets nach der Selbstentladung einen *negativen Rückstand haben muss*.²⁾ Weitere Beziehungen, die hierher gehören, wurden schon früher von mir untersucht.³⁾ Andererseits sind die bei inducirter Electricität auftretenden Oscillationen später von Schiller⁴⁾ mannichfach untersucht worden. Doch stimme ich Hrn. Heydweiller bei, wenn er meint, es komme für den Inductionsstrom wesentlich nur eine Stromesrichtung im Funken zur Geltung, wenn ausserdem im Inductorium eine rückkehrende Welle angenommen

1) A. J. v. Oettingen, Pogg. Ann. 118. p. 393. 1863.

2) A. J. v. Oettingen, Pogg. Ann. 118. p. 394. 1863.

3) A. J. v. Oettingen, Pogg. Ann. 115. p. 513. 1862.

4) Schiller, Pogg. Ann. 152. p. 535. 1874.

wird, die ihre höchste Intensität erreicht bei ganz offenem secundären Kreise, denn bei den von Schiller untersuchten Erscheinungen kommen selbstständige Schwingungen zwischen den geladenen Endplatten in Betracht in ähnlicher Weise, wie solche von Hertz¹⁾ in so ausgezeichnet fruchtbarer Weise verwandt waren.

Die Hypothese einer zurückfliessenden Electricität bei geöffnetem secundären Kreise gehört nicht Hrn. Heydweiller an, wie solches p. 548 und 557 hingestellt wird. Ich fand dieselbe schon bei Koosen vor²⁾ und discutirte sie eingehend in meiner citirten Abhandlung p. 378 ff. sammt schematischer Fig. 2 Taf. VII, woraus hervorgeht, dass schon vor 30 Jahren dieselben Anschauungen galten. Neu sind dagegen die electromotorischen Gegenkräfte des Lichtbogens, die Edlund zuerst behauptet hat, die aber bis heute noch grosse Schwierigkeiten besitzen.

Von grossem Interesse war mir Hrn. Heydweiller's Versuch, die durch Funken hindurchgehende Electricität mittelst einer Formel auf rationeller Grundlage darzustellen. Die Formel lautet:

$$q = \frac{q_0 w_0 - B}{w_0 \left(1 + \frac{C}{q_0 w_0} \right)},$$

wo w_0 den Widerstand der secundären Spirale, q_0 die bei geschlossener Spirale, q die bei offener secundärer Spirale fliessende Electricitätsmenge, B und C von der Schlagweite abhängige Constanten bedeuten.

Was die Constante B anlangt, so war ich gespannt, die Abhängigkeit derselben von der *Funkenstrecke* kennen zu lernen, denn meinen Anschauungen gemäss musste B eine *logarithmische Beziehung* zu derselben haben. — Kennen wir nämlich das Potential, welches herrschen muss, damit eine Luftstrecke durchbrochen werde, so ist, wie auch Hr. Heydweiller annimmt, hier vermuthlich B eben dieser Potentialwerth, der von $q_0 w_0$ abzuziehen sein wird, denn um soviel muss die inducirte electromotorische Kraft anwachsen, ehe sie die Luft durchbricht. Dass die logarithmische Beziehung

1) Hertz, Wied. Ann. 31. p. 421. 1887.

2) Koosen, Pogg. Ann. 107. p. 204 u. 208. 1859.

besteht, habe ich ausführlich dargethan¹⁾, und wende mich sofort zur Anwendung meiner Formel auf den vorliegenden Fall: Ich lege meiner Theorie gemäss die Beziehung:

$$B = a \log(1 + k \cdot x)$$

zu Grunde, wo B die fragliche Grösse, von Hrn. Heydweiller sehr passend Entladungspotential genannt, x die Schlagweite, a und k zwei Constanten darstellen. Ich fand von $x = 0,2$ cm und $0,6$ cm ausgehend, die folgenden Werthe:

$$B = 45,3 \log(1 + 3,35 \cdot x).$$

Bei der Schlagweite x	Die Constante B nach Heydweiller's		B nach meiner logar. Formel	Diff. zwischen Curve und Formel
	Zahlen	Curve		
0,005	0,0	0,3	0,3	0,0
0,05	4,0	3,2	3,0	+0,2
0,1	5,5	5,7	5,7	0,0
0,15	8,2	8,1	8,0	+0,1
0,2	10,1	10,1	10,1	0,0
0,3	12,3	13,8	13,7	+0,1
0,4	16,0	16,5	16,7	-0,2
0,5	19,3	19,1	19,4	-0,3
0,6	21,7	21,7	21,7	0,0

Wie man sieht, stimmt die logarithmische Formel sehr gut mit den Werthen überein, die der gezeichneten Curve entnommen sind. Bei $x = 0,005$ ist B nicht, wie behauptet wird, $< 0,1$, sondern $> 0,3$ und bei $x = 0,05$ und besonders bei $x = 0,3$ kann man sehen, wie die beobachteten B aus jeglicher Curve stark heraustreten, während der Logarithmus genau mit der Curve stimmt. Bei $0,3$ könnte die hohe Temperatur von $22,0^\circ$ C. zu hohe Werthe von q bedingt haben, denn eine höhere Temperatur, besonders bei niedrigem Luftdruck, gibt stärkere Ströme bei gleicher Schlagweite. Für die Versuche Hrn. Heydweiller's mit Stahl- oder Bleikugeln (Tab. 15 bis 18) erhalte ich keine so schlichte Beziehung von B zur Schlagweite, auch die mit Spitzenelectroden gewonnenen Zahlen geben beobachtete Entladungspotentiale B , die jeglicher Theorie widersprechen. Indess liegen hier zu wenig Bestimmungen vor.

In meinen zahlreichen Versuchen habe ich die ganze Aufmerksamkeit auf die Abhängigkeit des Inductionsstrom-

1) A. J. v. Oettingen, Pogg. Ann. Jubelbd. p. 277. 1874.

integrales von der Schlagweite concentrirt, dabei grosse Variationen vorgenommen, sofern der freie, der durch Luft gehemmte und der durch entgegenstehende geladene und ungeladene Condensatoren gehemmte Strom gemessen wurde. — Das erste von Hrn. Heydweiller aufgeführte Resultat der beträchtlichen Abnahme des Stromintegrales bei kleinster Funkenstrecke war den Physikern längst bekannt. Das ganze p. 547 vom Verfasser erläuterte Verhalten ist daher in grösserem Umfange von mir verfolgt worden, da ich, wie erwähnt, nicht nur von 0,0 bis 0,6, sondern bis 3,4 cm die Beziehung mehrfach untersuchte. Nur die Abhängigkeit vom Hauptstrome habe ich gar nicht geprüft, daher mir die p. 539 gebrachte Tabelle neu war. Ich nahm an, dass jeder Apparat eine andere Abhängigkeit zeigen werde, wie denn auch Hr. Heydweiller nur zur Ermittlung der Abscissenwerthe $q_0 w_0$ dieselbe verwendet, und weiter keinen theoretischen Werth ihr zuspricht. Ob nun die Formel für grössere Schlagweiten, wie sie mit einem Galvanometer aus dickem Telegraphendraht, der mit Kautschuk umspinnen ist, leicht bis 5 oder 10 cm untersucht werden könnte, sich noch bewährte, wäre interessant zu erfahren. Wenn das eintritt, erwarte ich für B dieselbe logarithmische Abhängigkeit von der Schlagweite bis zu sehr hohen Werthen hinauf. Die Grösse $k = 3,35$ hat einen Betrag, der an eine Beziehung dieser Constanten erinnert, wie ich sie im Jubelbande angedeutet habe. ($D = 1/k = 0,3$ cm, während die Halbmesser der Funkenmesserkugeln 0,46 cm betragen).

Aus der Abhandlung des Hrn. Heydweiller erkennt man, dass „die Grösse C wesentlich nur durch die Gasstrecke bedingt ist“, und an einer anderen Stelle vorher heisst es, „der Fehler von C könne leicht 5 bis 10 Proc. betragen“. Indess genügt die vorgebrachte Formel bei starker Aenderung von C nicht mehr den Beobachtungen. Der Autor verweist betreffs Begründung der Formel auf die Dissertation. Hier finde ich über den „Substitutionswiderstand W_f “ folgende Stelle:

„Ich fand, dass der Substitutionswiderstand W_f von dem eingeschalteten Widerstand abhängt, und zwar liess sich deutlich erkennen, dass W_f zu dem Gesamtwiderstande des

Stromkreises, wie er durch $q_0 w_0 / q$ gegeben ist, in einfacher linearer Beziehung steht, sodass er sich sehr gut durch eine Gleichung von der Form $W_f = a + b \cdot q_0 w_0 / q$ darstellen lässt, worin a und b Constante vorstellen; es gilt diese Gleichung für beliebige Werthe von $q_0 w_0$, nur variiren die Werthe von a und b mit letzterem, und zwar, wie sich ergab, in bestimmter Weise, a und b zeigten sich nämlich sehr nahezu umgekehrt proportional mit $q_0 w_0$, sodass für beliebige Werthe des letzteren:

$$C = a \cdot q_0 w_0 \quad \text{und} \quad B = b \cdot q_0 w_0$$

als Constante anzusehen sind.“

Der vorstehende widerspruchsvolle Satz löst sich also in die Behauptung auf, es sei:

$$W_f = \frac{C}{q_0 w_0} + \frac{B}{q}.$$

Der Substitutionswiderstand W_f war nun vorher schon definiert durch die Gleichung:

$$q(W_f + w_0 + w) = q_0 \cdot w_0,$$

wo w einen Widerstand bedeutet, der der secundären Spirale zugefügt sein könnte. Setzt man obigen empirisch gefundenen Werth von W_f hier ein, so kommt richtig:

$$q = \frac{q_0 w_0 - B}{w_0 + w + \frac{C}{q_0 w_0}}.$$

Wenn aber, wie der Autor angibt, genauer:

$$a = A_1 + \frac{C}{q_0 w_0}$$

gleich sein soll, so folgt:

$$q = \frac{q_0 w_0 - B}{w_0 + w + A_1 + \frac{C}{q_0 w_0}}.$$

In der späteren Abhandlung wird $A_1 = 0$, nachdem in demselben mit Recht eine Art Uebergangswiderstand erkannt worden, und statt C der Werth $C \cdot w_0$ gesetzt. Jetzt ist offenbar C/q_0 das von der Funkenstrecke abhängige Glied. Mir scheint nun, die vorliegende Gleichung wäre direct und unmittelbar anzusetzen gewesen, während der Autor sie durch manchen Umweg fand.

Die *strömende Menge* q wäre, wie der Verfasser sagt, *direct proportional dem um das Entladungspotential verminderten*

vollen electromotorischen Kraftintegral, aber umgekehrt proportional dem Gesamtwiderstande, wobei der Widerstand der Luftstrecke umgekehrt proportional jenem Kraftintegral und sonst noch von der Länge der Schlagweite abhängt und mit derselben wächst. Diese umgekehrte Proportionalität mit dem Kraftintegral erscheint wohlbegründet, da die Annahme nahe liegt, dass die Luft um so weniger Widerstand darbietet, je mehr Electricität wirksam gewesen ist und dieselbe stärker erwärmt hat. — Ob C ähnlich wie B in logarithmischer Beziehung zur Schlagweite stehe, ist fraglich. Doch habe ich es versucht, Hrn. Heydweiller's Constanten, also seine Curve C als Function der Schlagweite + Uebergangswiderstand C' darzustellen. Ich fand auf Grund der Formel:

$$C = C' + \alpha \log(1 + \beta \cdot x)$$

die Werthe:

$$C' = 37,9, \quad \alpha = 61,24, \quad \beta = 24,2.$$

Die Annahme eines Werthes C' entnehme ich lediglich den Zahlenangaben des Autors. Auch die von ihm gezeichnete Curve trifft die Ordinatenaxe in einem Punkte nahe unter 40. Der Werth 37,9 gibt die beste Uebereinstimmung. — Nimmt man $C' = 40$, so muss α und β etwas geändert werden.

Funken- strecke cm	Die Constante C		
	beob.	ber.	Differenz
0,005	40,7	40,6	+0,1
0,05	56,8	56,7	+0,1
0,1	66,0	67,0	-1,0
0,15	73,0	74,2	-1,2
0,2	79,3	79,7	-0,4
0,3	89,2	87,9	+1,3
0,4	95,2	94,0	+1,2
0,5	99,2	99,0	+0,2
0,6	102,5	102,9	-0,4

Die Curvenwerthe von C mögen besser mit der Formel stimmen, als die unter „beobachtet“ verzeichneten, von Hrn. Heydweiller benutzten Werthe, die hier in der zweiten Columne stehen.

Ich vermag dieser Beziehung nicht viel Werth zuzusprechen, allein ich möchte sie doch nicht ganz unterdrücken. Wenn es Hrn. Heydweiller gelingen sollte, seine Formel

bis zu 10 oder 20mal grösserer Schlagweite zu prüfen und zu bewähren, so wäre die vorliegende Frage um ein gut Theil gefördert. Endlich erlaube ich mir einen Zweifel auszusprechen über die Berechnung der Stromesdauer auf Grund der vorliegenden Formel. So hübsch der Gedanke einer Zuschaltung bekannter electromotorischer Kräfte war, und so sehr ich die experimentellen Resultate dieses Versuches würdige, so sehr möchte ich eine *directe Messung* der fraglichen Zeitgrösse erwünschen, um auch auf diesem Wege die Formel zu controlliren. Eine Geissler'sche Spectralröhre und ein rotirender Spiegel würden leicht den ausgesprochenen Versuch realisiren lassen. Versuche dieser Art haben wir schon vor 28 Jahren ausgeführt.

Dorpat, Januar 1890.

VII. *Ueber die oscillatorische Entladung metallischer Conductoren; von A. J. von Oettingen.*

Die Entladung der in Leydener Flaschen angesammelten und der durch Induction in secundären Spiralen bewegten Electricität ist unter den mannigfachsten Umständen untersucht worden, und hat eine Bestätigung der Theorien von Kirchhoff und Thomson gebracht, trotzdem die Funkenstrecke ein Element enthält, welches nicht mit in der Rechnung auftritt. Dieselbe bedingt eine Abweichung von der Theorie und ermöglicht zudem das Auftreten der Entladungsrückstände. Die Entladung rein metallischer, statisch geladener Conductoren ist meines Wissens nur von Hertz untersucht worden.¹⁾ Denn wenn auch Hertz durch ein grosses Inductorium seine Metallplatten ladet, so tritt doch in der nachfolgenden Entladungserscheinung nur die statische Ladung ins Spiel. Letztere hätte ebenso gut mit einer Electrisirmaschine beschafft werden können, wenn dieselbe nur die Fähigkeit besäße, solche Mengen, wie sie hier gefordert wurden, auf einmal zu beschaffen. Bei Hertz' Versuchen standen sich meist zwei Metallplatten gleicher Grösse einander gegenüber. Beide Platten wurden gleichzeitig auf gleich hohe Potentiale entgegengesetzten Zeichens geladen, und entluden sich gegeneinander durch einen kurzen Draht. Hierbei entstanden kräftige Oscillationen zwischen den beiden metallischen Conductoren, deren weitere Influenz und Inductionswirkungen zu folgereichen Schlüssen und neuen Experimenten führten. Aus den gegebenen Mittheilungen scheint mir hervorzugehen, dass keiner der beiden geladenen Körper mit der Erde verbunden war. Sämmtliche dort auf Taf. III gegebene Figuren 23 bis 26 und 29 sind auch so gezeichnet, als seien beide Theile isolirt. Somit stand stets ein positiv geladener Conductor einem eben so hoch negativ geladenen gegenüber. Ich glaube die Erscheinungen wären unverändert

1) Hertz, Wied. Ann. 31. p. 421. 1887.

dieselben geblieben, wenn der eine der beiden Körper mit der Erde verbunden gewesen wäre. Nun hängt die Schwingungsdauer wesentlich von der Capacität der geladenen Körper ab. Als Capacität wählt Hertz den Radius der einen der beiden Conductoren (beiläufig 15 cm). Wie mir scheint mit Recht, denn die andere Kugel stand so weit entfernt, dass von einer merklichen Condensation und Aenderung der Capacität nicht die Rede sein konnte. Allein daraus erkennt man auch, dass das Anbringen einer Erdleitung gar keine Aenderung in der Berechnung der Schwingungsdauer hätte bedingen können.

Zu den drei verschiedenen Möglichkeiten, oscillatorische Entladungen zu erzeugen, wie Colley¹⁾ solche zusammenstellt, nämlich:

1. Ladung eines Condensators und Entladung in einer Schliessung;

2. Erzeugung von Electricität durch Induction und die Entladung in der unterbrochenen Schliessung des secundären Kreises;

3. Erzeugung einer Electricitätsbewegung durch Bewegung und Induction im magnetischen Felde gehört unter Nr. 1 auch die Entladung metallischer Conductoren. Letztere werden zwar nicht Condensatoren genannt; sie sind es aber in der That, da irgendwo in der Nähe mit der Erde verbundene Leiter vorhanden sein werden. Die Capacität wird bei solcher Luftflasche identisch mit der einer gänzlich isolirt gedachten Kugel, wenn nur jene Umgebungswände einigermaßen weit sind.

Die bekannte Formel für die Schwingungsdauer:

$$T = \frac{\pi}{\sqrt{K \cdot C - \left(\frac{W}{2C}\right)^2}},$$

wo K die Capacität, W der Widerstand und C das Selbstpotential des Schliessungsbogens, müsste also unverändert Anwendung finden. Aehnlich wie bei Hertz' Versuchen wird nachstehend $(W/2C)^2$ neben dem ersten Gliede völlig verschwinden. Dadurch wird $T = \pi \sqrt{K \cdot C}$, und messen wir

¹⁾ Colley, Wied. Ann. 26. p. 436. 1885.

C nach magnetischem Maasse in Centimetern, dagegen die Capacität K in electrostatischen Einheiten, also auch in Centimetern, so wird $T = \pi \sqrt{K \cdot C} / A$, wo A , gleich $3 \cdot 10^{10}$, die Lichtgeschwindigkeit bedeutet.

Es schien mir wünschenswerth, die Frage experimentell zu entscheiden: Sind die Entladungen eines Metallinductors durch eine Funkenstrecke hindurch nach der Erde oscillatorisch, wie solches die Theorie zu verlangen scheint? — Damit meine Untersuchung dem Leser nicht als eine müssige erscheine, bitte ich denselben, sich vorher für eine gewisse Erwartung auszusprechen. Ich zweifle nicht daran, dass Viele geneigt sein werden, die Entladung für eine einfach gerichtete zu halten. — Zunächst wird man allerdings eine starke Hemmung des reinen Vorganges durch den Einfluss der Funkenstrecke, und da die Gesamtenergie der geladenen Conductoren verhältnissmässig klein ist, eine starke Störung des Versuches erwarten. Indess ist diese Energie doch hinreichend gross, um bis zu Schlagweiten von 15 mm den Charakter der Entladung zu offenbaren. Es dürfte schwer sein, nach den Methoden von Feddersen¹⁾ ein photographisches Bild im rotirenden Spiegel zu erhalten, da die theoretisch berechnete Schwingungsdauer in der Gegend der Milliontelsecunden sich bewegt. Ich habe indess meine früher beschriebene Methode der künstlichen Interruption der Entladung, den Brückenversuch, anwendbar gefunden.²⁾ In beistehender Zeichnung sind A und B zwei metallische Conductoren, E die Zuleitung zur Holtz'schen Influenzelectrisirmaschine, ab eine 1 m lange, mit destillirtem Wasser gefüllte feine Capillarröhre, I und II Funkenstrecken, W ein Widerstand (dessen Selbstpotential C genannt war).

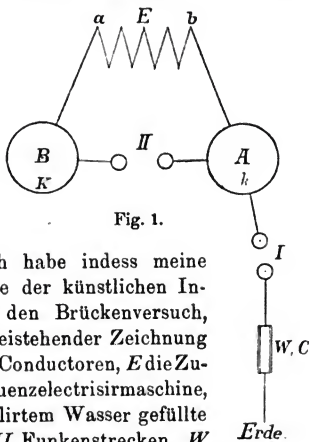


Fig. 1.

1) Feddersen, Pogg. Ann. 116. p. 132. 1862.

2) A. J. v. Oettingen, Pogg. Ann. Jubelbd. p. 269. 1874.

Von E aus werden A und B geladen, sodass ihr Potential stets ganz gleich hoch bleibt, wie erwiesen wurde dadurch, dass in II auch bei kleinster Distanz kein Funke übergang, ehe eine Entladung durch I eintrat. Für jedes W konnte I von 1 bis 15 mm variirt werden. Unterdessen wurde bei jeder Stellung von I das Maximum von II aufgesucht, bei welchem noch ein Funke eintrat, und zwar bei verschiedener Capacität von A und B . Letztere Capacitäten von A und von B werde ich mit K und k bezeichnen, zu jedem Widerstande das Selbstpotential hinzufügen. — Als metallische Conductoren A und B benutzte ich vier Cylinder aus Blech mit abgerundeten Enden. Die Länge eines jeden Cylinderconductors betrug sehr nahe $3\frac{1}{2}$ m, der Durchmesser 11 cm. An den Enden waren Verbindungsklemmen angebracht. Ferner gebrauchte ich zwei Messingkugeln von je 8 cm Durchmesser. Als Widerstand benutzte ich erstens einen geradlinigen Draht von $1\frac{1}{2}$ m Länge und 1,7 cm Durchmesser, zweitens diverse einschichtige Widerstandsrollen aus 1,7 cm dickem Kupferdraht von folgender Beschaffenheit. Auf Holzcyllindern von 15 cm Durchmesser und 60 cm Länge waren Windungen eingeschnitten; der Block wurde alsdann mit Wachs behandelt, sodass der Draht noch bequem umgewickelt werden konnte. Die Widerstände der einzelnen Rollen schwankten zwischen 0,7 und 1,0 Ohm, die mit der Wheatstone'schen Brückenmethode gemessenen Selbstpotentiale betrugen ca. $4 \cdot 10^6$ cm.¹⁾ Die Länge variierte von 9 bis 10 m. Auf genauere Angaben kommt es im Folgenden nicht an. Die Formel für T gab für die folgenden Versuchsreihen α bis ϵ nachstehende Werthe:

1) Cf. G. Wiedemann, Electricitätslehre. 1885. 4. p. 88 u. F. Kohlrausch, Leitfaden für praktische Physik. 6. Aufl. 1887. p. 283. Es dürfte manchem Leser dieses letzteren, trefflichen Buches die Bemerkung genehm sein, dass an der citirten Stelle die Formel ein Versehen enthält. Im Nenner der Hülfsgrösse S muss der Factor $(a + c)$ durch $(b + d)$ ersetzt werden. Nachdem solches geschehen, gestattet der Ausdruck eine weitere Vereinfachung, da $(a + b + c + d) \cdot (c + d) \cdot (b + d) = 1/d$ ist, sodass schliesslich $S = [\gamma(a + b + c + d) + (a + b)(c + d)] : d$ wird.

Nachfolgender Versuch:	Capacität von A in cm	Schliessungsbogen		Ber. Schwingungsdauer in Milliontel Sec.
		Widerstand W in Ohm	Selbstpotential in cm	
α	83	kurzer Draht	—	—
β	83	1,0 (1 Rolle)	$4 \cdot 10^6$	1,8
γ	83	4,2 (5 Rollen)	$22 \cdot 10^6$	4,1
δ	83	8,0 (10 ")	$49 \cdot 10^6$	6,3
ϵ	8	1,0 (1 Rolle)	$4 \cdot 10^6$	0,6

Indem nun folgeweise Funke I von 1 — 14 mm variiert wurde, erhält man nachstehende Maxima für II :

Funkenstrecke I in mm	Maxima der Funkenstrecke II (Brückenfunkenlänge) in Millimetern				
	α	β	γ	δ	ϵ
1	—	2	—	—	—
2	—	4	2	1	—
3	1	6	3	2	4
4	3	7	5	5	—
5	4	9	7	7	7
6	7	11	9	8	—
7	9	12	12	12	—
8	10	15	15	15	9
9	12	18	18	17	—
10	14	23	20	19	11
11	16	26	23	21	—
12	18	29	25	23	—
13	20	—	27	26	—
14	23	—	29	29	—

Das fragliche Phänomen tritt überall deutlich auf, aber entschieden am besten in der Versuchsreihe β , bei mässigem Widerstande von nur 1 Ohm in dickem Kupferdrahte in einschichtiger Spirale. Hier sind die Verhältnisse die günstigsten. Die Entladung erleidet eine gewisse Verzögerung, der Funke I ist nicht so heiss wie bei α bei kurzem Draht, consumirt also weniger Energie und gestattet dem ersten negativen Maximum der Ladung auf A mehr Zeit, sich gehörig auszubilden. In den Reihen γ und δ consumirt wiederum der Schliessungsbogen mehr Energie, aber je höher die Schlagweite I und mithin die Ladung von A , um so sicherer tritt ein grosser Brückenfunke auf.

In allen Fällen war nach der Formel für T ein oscillatorischer Charakter der Entladung zu erwarten; indess bleibt es doch überraschend, dass das entscheidende Phänomen so

deutlich hervortrat, wie namentlich beim Versuch β mit einer Rolle Widerstand. Die beiden Funken haben ähnlich, wie früher für Leydener Flaschen beschrieben wurde, ganz verschiedenes Aussehen, II ist lautschallend, I schwach, aber kräftig, sobald II ausbleibt. Tritt dagegen II auf, so wird die Entladung von A nach der Erde unterbrochen, sie enthält nur eine Oscillation, der Funken in I sieht deshalb dünn und fein aus; er ist hellröthlich, sonst weiss. — Das Eintreten von II ist leider sehr unpräcise. Es wurden in ganzen Millimetern die Schlagweiten aufgesucht, bei denen noch ab und zu II erscheint. Verkleinert man die letztere Funkenstrecke bis weit unter das Maximum, so tritt der Brückenfunkel zwar häufiger ein, bleibt aber dennoch zuweilen aus. Bei grösserem Selbstpotential der Schliessung wird zwar die Entladung verzögert, allein es wird auch mehr Energie consumirt bei jeder Oscillation; deshalb wächst II nicht merklich in den Versuchsreihen γ und δ .

Es war vorauszusehen, dass, wenn man W sehr gross nähme, — etwa den secundären Draht eines grossen Inductoriums —, trotz der sicher oscillatorischen Entladung das Brückenphänomen ausbleiben werde; die Electricität von A verliert sich bei der so sehr langdauernden ersten Oscillation. Ich stellte den Versuch an, und erhielt für II Maximalwerthe viel kleiner als für I , ein Beweis, dass A sich nicht vollständig entladen kann; der Funke *erlischt während der ersten Oscillation*, ehe das Potential von A auf Null hinabgesunken ist. Ganz ähnlich verhalten sich Condensatoren grösserer Capacität bei ganz kleinen Funkenstrecken und bei Electricitätsmaschinenladung, wie ich vor langer Zeit gezeigt habe.¹⁾

Erwähnen muss ich noch, dass man die Conductoren durch Drähte ersetzen kann. Hierauf verfiel ich erst nach Bestimmung der Capacitäten. Zu diesem Zwecke hatte ich zwei verschiedene Methoden verwandt, die sehr nahe übereinstimmende Werthe ergaben; nämlich erstens die Methode der Entladung der Conductoren bei 5 mm Schlagweite durch ein Galvanometer mit vielen Windungen mit Einschaltung eines angefeuchteten Leiters²⁾ und zweitens nach Ladung

1) A. J. v. Oettingen, Pogg. Ann. 115. p. 513. 1862.

2) Die Galvanometer mit dickem Telegraphendraht konnten nicht

durch zehn Clarkelemente und Entladung mittelst einer Wippe, für deren improvisirte selbsteigene Construction ich Hrn. Stud. Depmann zu Dank verpflichtet war. Letztere Methode gestattete den directen Vergleich mit einem Normal-etalon von 0,01 Mikrofarad von Siemens und Halske, den ich bei der anderen Methode der starken Ladung bis 5 mm Schlagweite nicht aussetzen konnte. — Es wurden die vier Conductoren erst gleichzeitig eingeschaltet, nachher einzeln abgetrennt. So erfuhr man auch schliesslich die Capacität des unvermeidlichen Ballastes an Draht. Nun untersuchte ich direct die Capacität eines blanken Kupferdrahtes von 0,8 mm Durchmesser und 30 m Länge, der frei im Zimmer an Seide aufgehängt war und fand einen Werth, der fast genau gleich dem der vier Conductoren zusammen war. Daher lag es nahe, diesen Draht im Brückenversuche als Conductor *A* einzuführen. Die Brückenfunken *II* waren, wie zu erwarten stand, auch jetzt grösser als *I*, aber lange nicht so präzise und merklich kleiner, als bei den Versuchen β bis δ . Ein langer Draht, als Conductor angewandt, gestattet wohl kaum mehr die Anwendung der theoretischen Formel.

Schliesslich muss ich noch auf die Aufstellung und Handhabung der Apparate zurückkommen. Seitdem durch die Versuche von Hertz und anderen der Einfluss des ultravioletten Lichtes auf das Entladungspotential bekannt geworden ist, müssen auch unsere Brückenversuche mit Vorsicht angestellt werden.

Es war der Funke *I* 3 m von *II* entfernt, so zwar, dass *II* nicht vom Licht von *I* getroffen werden konnte. So wurden die oben mitgetheilten Werthe gewonnen. Wenn jetzt in etwa 10 cm Entfernung von *II* neben den Funkenmesserkugeln ein mit der Erdableitung verbundener Draht genähert wurde, so trat der Funke in *II* viel präziser auf, auch wuchs das Maximum von *II*. Ganz denselben Effect hat eine Stearinkerze und auch eine Alkoholflamme in gläserner Lampe. Aber

verwandt werden, weil die Capacitäten, die bestimmt werden sollten, viel zu klein waren, um merkliche Ausschläge zu geben. Dagegen gaben vier Metallconductoren bei 11000 Windungen am aperiodischen Galvanometer von Edelman ca. 20 mm Ausschlag (in 3 m Entfernung vom Spiegel).

die frisch ausgeblasene Flamme der Alkohollampe hat auch noch eine Zeit lang dieselbe Wirkung. Ich glaube dieselbe zum geringsten Theil auf das Licht, mehr auf eine Veränderung der Luftbeschaffenheit und besonders auch auf eine bindende electricische Influenz der Flamme zurückführen zu müssen. Bekanntlich werden Flammen von positiv geladenen Conductoren stark abgestossen, von negativ geladenen stark angezogen.¹⁾ In beiden Fällen wird die Luftbeschaffenheit verändert, oft aber wirklich in entgegengesetztem Sinne. — Es war bei positiver Ladung $I=3$ mm, II Max. nahe $=7$ mm; näherte man eine Kerze bis dicht an den Funken II , so *blieb derselbe aus und die Flamme wird abgestossen*; war aber eine negative Ladung $I=3$ mm und blieb II bei 7 mm beständig aus, so konnte II sofort durch Annäherung der Kerze wieder erregt werden, wobei, wie bemerkt, die Flamme stark von beiden Conductoren angesogen wird. Also kurz: die Flamme beeinträchtigt das Maximum von II bei positiver Ladung von A und B , fördert dagegen II bei negativer Ladung beider Conductoren.

Die Brückenversuche gelingen übrigens bei beiderlei Zeichen der Electricität. Die Annäherung der Flamme wirkt kräftiger in der Nähe der mit B verbundenen Kugel des Funkenmessers.

Die Capacität von B war meist $=90$ cm. Sie hat kaum einen Einfluss auf das Maximum von II . Ich habe obige Versuche wiederholt, indem ich B durch Leydener Flaschen ersetzte. Man erhält etwas grössere Werthe für II , wie solches zu erwarten war. In diesem Falle wird ja das Potential auf II , nach B zu, durch die grössere Ladung von B und mithin geringeren Verlust nach der Wasserleitung zwischen B und A nur ein wenig constanter erhalten. Ich versuchte noch zu entscheiden, wie klein die Capacitäten von A genommen werden dürfen. Eine Kugel bei A von 8 cm Durchmesser gab noch bis 1 Rolle Widerstand die obige Versuchsreihe unter ϵ . Der Brückenfunke bleibt jetzt noch häufiger aus, die Electricismaschine muss sehr langsam gedreht

1) Brande, Phil. Trans. 1814. p. 51; Herwig, Wied. Ann. 1. p. 516. 1877, wo die Litteratur nachgewiesen wird.

werden, damit der Zufluss nach B nicht den Funken zwischen B und A bedinge. Das Maximum für $II = 4$ mm gegen $I = 2$ mm bleibt immerhin sehr merkwürdig. Auch jetzt ist eine angenäherte Erdleitung sehr wirksam. Es würde vielleicht lohnen, diesen Einfluss genauer zu untersuchen, weil durch denselben eine so auffallende Präcision der Erscheinung erzielt wird.

Vor mehreren Jahren hat Hr. Koláček¹⁾ die Bedingungen unserer Versuche in Formeln gebracht, und verschiedene Fälle discutirt, die sich namentlich auf die Beschaffenheit des Leiters, der A und B voneinander trennen soll, bezieht. Ich kenne die Arbeit leider nur aus dem Referate des Hrn.

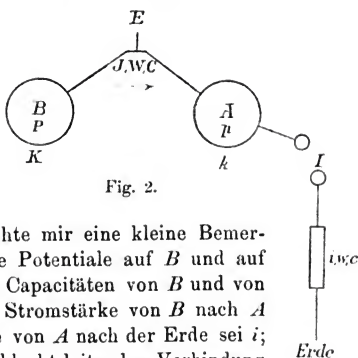


Fig. 2.

Verfassers²⁾ und möchte mir eine kleine Bemerkung erlauben. — Die Potentiale auf B und auf A seien P und p ; die Capacitäten von B und von A seien K und k ; die Stromstärke von B nach A sei J ; die Stromstärke von A nach der Erde sei i ; der Widerstand der schlecht leitenden Verbindung zwischen B und A sei W ; das Selbstpotential derselben Leitung zwischen B und A sei C ; der Widerstand der Schliessung von A nach der Erde sei w ; das Selbstpotential derselben Leitung sei c . Dann ist nach Koláček's Ansatz (siehe beistehende Figur):

$$P - p - C \cdot \frac{dJ}{dt} = W \cdot J, \quad p - c \cdot \frac{di}{dt} = i \cdot w, \quad J = -K \cdot \frac{dP}{dt},$$

$$J - i = k \frac{dp}{dt}.$$

Hieraus folgt nach Elimination von J und i , durch Einsetzung der partiellen Integrale $P = H \cdot e^{at}$, $p = h \cdot e^{at}$, und Elimination von H/h die biquadratische Gleichung:

1) Koláček, Jahresber. d. Kgl. Böhm. Ges. d. Wiss. 1882.

2) Koláček, Beibl. 7. p. 541 ff. 1883.

$$CKck \cdot \alpha^4 + Kk(Wc + wC) \alpha^3 + (CK + cK + ck + WKwk) \alpha^2 + (WK + wK + wk) \alpha + 1 = 0.$$

Für unseren Versuch, wo W sehr gross ist, wird von Interesse die Bedingung $W = \infty$ sein. Hr. Koláček meint, die biquadratische Gleichung gehe dadurch in eine cubische über. Ich halte diese Schlussfolgerung nicht für berechtigt, da für $W = \infty$ auch $J = 0$ gesetzt und auf die Ansatzgleichungen zurückgegangen werden muss. In dieser bleibt alles mit kleinen Buchstaben geschriebene stehen neben $P = \text{const.}$, wir erhalten also für α keine cubische, sondern eine quadratische Gleichung, die in bekannter Weise die Entladungsgleichung:

$$p = p_0 \cdot e^{-r \cdot t} \left(\cos nt + \frac{\gamma}{n} \sin nt \right)$$

ergibt, während P constant bleibt. — Die Bedingung $C = 0$ ist dabei irrelevant, denn C kann beliebig sein.

Der Verfasser wendet indess den Fall $C = 0$ und W beliebig auf meine Versuche an. Ich muss zugeben, dass W nicht unendlich gross ist, aber der Zweck der Versuche wird doch nur bei sehr grossem W erreicht. Vor Allem möchte ich aber darauf hinweisen, dass gerade in diesem Falle, den Hr. Koláček auf meinen Versuch anwenden will, eine seiner Lösung:

$$p = p_0 \cdot e^{mt} \left(\cos nt - \frac{m}{n} \sin nt \right) \quad \text{und} \quad P = p_0 \cdot e^{-\frac{t}{WK}}$$

entsprechende Entladung nicht zu Stande kommen kann, sobald der Funke II auftritt; es hat der Ansatz alsdann gar keine Geltung mehr. Der Entladungsvorgang in den drei nunmehr in Betracht kommenden Zweigen hat keine ferne Aehnlichkeit mit vorstehender Lösung und dürfte schwer theoretisch zu untersuchen sein, weil der Einfluss der beiden Funken I und II unberechenbar eingreift. Hr. Koláček's Lösung bezieht sich nur auf den Fall, wo die Brückenentladung ausbleibt.

Dorpat, im Februar 1890.

VIII. *Beschreibung des Apparates, mit welchem die Versuche über die electrodynamische Wirkung bewegter Dielectrica ausgeführt wurden*¹⁾;
von W. C. Röntgen.

(Hierzu Taf. I Fig. 1—6.)

Zu der Veröffentlichung der folgenden Zeilen wurde ich hauptsächlich durch eine im Juniheft des Jahrganges 1889 vom Philosophical Magazine erschienenen Arbeit der Herren Rowland und Hutchinson²⁾ veranlasst. Die genannten Herren halten es für möglich, dass die von mir bei meinen Versuchen beobachtete Ablenkung der Magnetnadel durch Convectionsströme erzeugt wäre, während ich dieselbe als einen Beweis für die Existenz einer electrodynamischen Wirkung ansehe, welche von einem in einem homogenen electrischen Felde senkrecht zu den Kraftlinien bewegten Dielectricum ausgeübt wird.

Zwar habe ich bereits in meiner ersten kurzen Mittheilung die Versuche erwähnt, welche ich anstellte, um mich davon zu überzeugen, dass Convectionsströme in dem von Hrn. Rowland und Hutchinson gemeinten Sinne die Ursache der Nadelablenkung nicht sein könnten, ich lege aber in dieser, wie mir scheint, nicht unwichtigen Frage soviel Werth auf das sachkundige Urtheil des Hrn. Rowland, dass ich es nochmals versuchen möchte, den Beweis zu liefern für die Richtigkeit der Deutung, welche ich meinen Versuchen gab.

Dieses Ziel dürfte wohl am besten durch eine ausführliche Beschreibung meines Apparates und der damit angestellten Versuche zu erreichen sein; dieselbe soll im Folgenden gegeben werden.

1) Röntgen, Ber. d. Berl. Acad. 1888. p. 23. Wied. Ann. 35. p. 264. 1888.

2) Rowland u. Hutchinson, Phil. Mag. 27. p. 445. 1889.

1. Der Rotationsapparat mit dem Condensator.

In Fig. 1 und 2 sind ein Verticalschnitt und ein Grundriss meines Apparates gezeichnet; um die Zeichnung nicht zu sehr zu überladen, ist in dem Grundriss der Condensator und der obere Theil des Magnetometers weggelassen.

Die Buchstaben *A, B, C, D, E, F* bezeichnen ein schweres, dreiarmliges Gestell aus Rothguss in einem Stück gegossen. In der Mitte dieses Gestelles ist die Drehungsaxe *G, H* angebracht, welche unten auf einer verstellbaren Stahlspitze läuft und oben in einer durch drei Schrauben mit dem Gestell befestigten Fassung *I, K* gelagert ist. Die kleine Stahlspitze ist, mit Ausnahme der Magnete, das einzige Stück aus Eisen, welches am Apparat vorkommt; bei einer eventuellen Wiederholung der Construction des Apparates würde ich die Stahlspitze zu vermeiden suchen. Dieselbe wird so gestellt, dass die Axe nur noch einen äusserst kleinen Spielraum für eine verticale Bewegung hat.

Die aus Phosphorbronze angefertigte Rotationsaxe ist, um das Entstehen von Rotationsmagnetismus möglichst zu vermeiden, der ganzen Länge nach durchbohrt und auf der einen Seite in der Längsrichtung aufgeschnitten; die dadurch entstandene Spalte wurde durch eingekittetes Hartgummi ausgefüllt. Die Axe erhält ihre Bewegung durch ein aufgeschraubtes, mit einer Contermutter aus Elfenbein befestigtes Schnurlaufrädchen *L* aus Hartgummi. Die Stabilität der Axe ist trotz ihrer geringen Dicke (0,5 cm) selbst bei der grössten angewandten Drehungsgeschwindigkeit eine durchaus genügende, und der Rotationsmagnetismus ist so klein, dass die dadurch hervorgerufene Ablenkung des astatischen Nadelsystems im ungünstigsten Falle 1 Scalentheil (mm) beträgt. Der obere Theil der Axe besteht ganz aus Hartgummi; derselbe ist schwach conisch abgedreht, um die Hülse aufstecken zu können, welche die in Rotation zu versetzende Glas- scheibe *M, N* trägt.

Diese Hülse bestand bei den ersten Versuchen aus Hartgummi; nachdem ich aber gefunden hatte, dass dieses Material trotz Abschabens und längerer Behandlung mit Salzsäure stets etwas magnetisch war, wurden nur noch Hülzen aus

Elfenbein verwendet. Mittelst einer kleinen Elfenbeinschraube wird die Hülse mit der Axe befestigt. Wie die Glasscheibe durch eine Schraube und einen Stellstift aus Elfenbein mit der Hülse verbunden ist, geht zur Genüge aus der Zeichnung hervor. Bei guter Justirung der Axe war ein Schlagen oder Schlottern der Scheibe kaum zu bemerken.

Sechs verschiedene Scheiben wurden zu den Versuchen benutzt: zwei bestehen aus Hartgummi verschiedener Herkunft, drei aus Spiegelglas und eine aus Fensterglas. Die grösste hat 16 cm, die kleinste 10 cm Durchmesser; ihre Dicke variirte von 0,5 bis 0,2 cm. Alle wurden durchprobiert und ergaben, wie ich gleich bemerken will, qualitativ gleiche Resultate. Die kleinen Scheiben mittlerer Dicke (0,35 cm) halte ich für die geeignetesten.

Die Hartgummischeiben haben gewiss ihre Vorzüge, allein sie sind stets magnetisch; legt man eine solche Scheibe unter das Magnetsystem des Apparates, so erhält man meistens sehr beträchtliche Ausschläge der Nadel, deren Grösse und auch wohl Richtung sich ändert, wenn man der Scheibe andere Lagen gibt. Setzt man dagegen die Scheibe in nicht zu langsame Rotation, so zeigt die Nadel wohl noch immer eine Ablenkung; dieselbe ist aber relativ klein und ändert sich, was die Hauptsache ist, kaum mehr mit zunehmender Drehungsgeschwindigkeit. Die Nadel hat eine neue, sich mit der Drehungsgeschwindigkeit kaum ändernde Ruhelage bekommen. Man kann folglich mit einiger Vorsicht die Hartgummischeiben sehr wohl zu qualitativen Versuchen, und nur solche beabsichtigte ich zu machen, verwenden. Trotzdem habe ich es für nöthig erachtet, die Versuche auch mit Glas anzustellen.

Die Glasscheiben wurden jedesmal vor dem Gebrauch nach Warburg's Vorschrift mit heissem Wasser behandelt und darauf gut getrocknet. Sie erwiesen sich in den trockenen Wintermonaten, in welchen die Versuche ausgeführt wurden, als vortreffliche Isolatoren.

Die Form des Condensators wurde im Laufe der Untersuchung mehrfach geändert: Die obere Platte ist eine auf der unteren Seite ganz mit Stanniol überzogene runde Spiegelglasscheibe *OP*, die an der Stelle, wo sich das Magneto-

meter befindet, einen kreisrunden Ausschnitt hat, um die Magnetnadel so nahe wie möglich an die rotirende Scheibe heran bringen zu können. Die Oeffnung ist auf der unteren Seite der Platte mit einer doppelten Stanniollage überzogen; dieser Verschluss war nöthig, weil das Magnetometer nicht von den Luftströmen, die von der rotirenden Scheibe ausgehen, getroffen werden durfte, wenn man die dadurch erzeugten Schwankungen des Nadelsystems vermeiden wollte. Zwischen der Condensatorplatte und dem Magnetometer findet nirgendwo eine Berührung statt. Da die Excentricität der Nadel bei den verschiedenen Versuchen nicht dieselbe war, so war es nöthig, für jede Stellung eine besondere obere Condensatorplatte anfertigen zu lassen. Der Versuch, die Spiegelglasscheiben durch solidere Scheiben aus dünnem Messingblech zu ersetzen, scheiterte daran, dass zwischen dem Stanniol, mit welchem die runde Oeffnung überklebt werden musste, und dem Messing bei der geringsten Temperaturdifferenz an den Berührungsstellen Thermoströme entstanden, die mitunter sehr beträchtliche Ablenkungen der Nadel hervorbrachten. (Vgl. unten p. 102). Wie die obere Condensatorplatte von den drei Hartgummischrauben *D, E, F*, die ein Höher-, resp. Tieferstellen und eine Justirung der Platte ermöglichen, getragen wird, ist in der Zeichnung ersichtlich. Die Platte war stets zur Erde abgeleitet und die Ableitung befindet sich an der Schraube, welche auf dem Arme des Gestelles angebracht ist, der senkrecht zur Nadelrichtung steht; diese Vorsichtsmassregel ist geboten, weil sonst die Nadel durch die beim Laden des Condensators ab- oder zufließende Electricität eine Ablenkung erfahren würde. Bei einigen Versuchen war die Stanniolbelegung mit radialen oder auch mit concentrischen Ritzen versehen, aber davon abgesehen, blieb die Form der oberen Condensatorplatte unverändert.

Die untere Condensatorplatte *QR* dagegen wurde mehrfach ausgewechselt. Einige dieser Formen möchte ich beschreiben. Die einfachste besteht aus einer runden, von den Hartgummischrauben *DEF* getragenen, auf der oberen Seite mit einem möglichst breiten Stanniolring beklebten Glasscheibe, die, um die Drehungsaxe durchzulassen, in der Mitte

mit einer runden Oeffnung versehen ist. Die Zuführung der Ladung geschieht von derselben Schraube aus, an welcher auch die Erdleitung angesetzt ist. Die Versuche wurden bei verschiedenen Abständen der Condensatorplatten angestellt; bei dem der Berliner Academie mitgetheilten Versuch betrug der Abstand der beiden Belegungen 0,74 cm.

Gegen die Anwendung dieses Condensators kann man Einwände erheben, und ich habe dieselben bereits in der citirten Mittheilung besprochen. Diese Einwände sind es denn auch, welche, wie eingangs erwähnt, von den Herren Rowland und Hutchinson meinen Versuchen gemacht wurden; die genannten Herren führen an, dass die rotirende Scheibe eine eigentliche Ladung erhalten haben könnte, und dass ich deshalb möglicherweise die Wirkung eines Convectionstromes (Rowlandeffect) beobachtet hätte. Eine solche Ladung der Scheibe wäre allerdings auf zwei Wegen möglich: einmal durch Uebertragung von Electricität von Seiten einer benachbarten geladenen Condensatorplatte¹⁾, und zweitens durch eine in der rotirenden Scheibe selbst stattfindenden Leitung der Electricität. Den ersten Weg kann man mit ziemlicher Sicherheit abschneiden, indem man die Belegungen nicht auf der Innenseite, sondern auf der Aussenseite des Condensators anbringt, und ich habe auch Versuche mit einem solchen Condensator mit gutem Erfolg gemacht, allein es bleibt dann noch immer der zweite Einwand bestehen. Ich habe deshalb folgende Versuchsanordnungen getroffen, um zu einwurfsfreien Versuchen zu gelangen.

Statt der beschriebenen unteren Condensatorplatte setzte ich eine solche ein, die aus zwei in einer Ebene liegenden, voneinander durch einen 0,8 cm breiten Streifen getrennten Halbringen besteht (vgl. Fig. 1 und die obere Ansicht in Fig. 3); diese Halbringe sind entweder wieder aus Stanniol geschnitten und auf einer Glasplatte aufgeklebt oder sie bestehen aus vergoldeten Messingplatten mit verstärkten, gut

1) Ich möchte bemerken, dass nur eine von der unteren Condensatorplatte erhaltene Ladung den von mir beobachteten Ausschlag der Nadel erzeugen könnte, und nicht eine Ladung, die von der oberen Platte übergegangen wäre.

abgerundeten Rändern, die von Glasfüßchen getragen werden (vgl. Fig. 1); beide Formen wurden angewendet. Die untere Nadel des Magnetsystems hängt über einem Halbringe und ist parallel mit der Trennungslinie der Halbringe. Beide Hälften sind ziemlich gleich stark, aber verschieden electricisch, während die eine positiv ist, ist die andere negativ. Die Zuleitung der Electricität zu der einen Hälfte geschieht mittelst eines Drahtes, der von einem kleinen Stativchen *S* (Fig. 1) getragen wird; die Zuleitung zu der anderen ist dieselbe, welche oben beschrieben wurde. Die beiden Drähte, welche die Electricitäten zum Condensator führen, werden durch einen eingeschalteten Commutator mit je einer Leydener Flasche in Verbindung gesetzt, die ihre Ladung von den Conductoren einer Holtz'schen Maschine erhalten haben. Jede Flasche trägt ein einfaches Electroskop, dessen Einrichtung genügt, um beurtheilen zu können, inwieweit die Ladung constant bleibt.¹⁾

Um Gewissheit zu erlangen, dass der rotirenden Scheibe von einer geladenen Condensatorplatte keine Electricität in merklichem Maasse zugeführt wurde, bestimmte ich zuerst bei stillstehender Scheibe mit Hülfe der erwähnten Electroscopie, um wieviel die auch nachher bei rotirender Scheibe anzuwendende Ladung innerhalb einer gewissen Zeit abnahm. Da für eine sehr gute Isolation gesorgt war, so war diese Abnahme verhältnissmässig sehr gering, sie betrug in 5 Minuten 1 Scalenth. des Electroscops, wenn dasselbe bis auf 10 geladen war. Darauf wurde dieselbe Bestimmung mit rotirender Scheibe wiederholt, und gefunden, dass in diesem Falle keine raschere Abnahme der Ladung stattfand. Gleichzeitig wurde das Magnetometer beobachtet, und es ergab sich eine Ablenkung der Nadel im richtigen Sinne; darauf wurde ein dritter Versuch gemacht, bei welchem nun das Magnetometer über der anderen Condensatorhälfte stand, und ebenso verfahren wie beim zweiten Versuch; auch jetzt fand ich wieder die erwartete Ablenkung, d. h. bei gleicher Drehungsrichtung und Ladung des Condensators eine Ablenkung in demselben Sinne wie vorhin.

1) Vgl. die ausführlichere Beschreibung dieser Apparate auf p. 105.

Aus diesen mehrmals wiederholten Versuchen kann man mit Gewissheit schliessen, dass keine merklichen Electricitätsmengen von dem Condensator auf die rotirende Scheibe übergingen. Denn erstens kann dieser Uebergang nicht von einer Hälfte allein stattgefunden haben: ich hätte sonst in den beiden Stellungen des Magnetometers Ablenkungen in verschiedenem Sinne beobachten müssen, was nicht der Fall war. Man könnte somit nur noch zweitens annehmen, dass die Ladung der Scheibe fortwährend wechselte an den beiden über der Trennungslinie der beiden Halbringe gelegenen Stellen, sodass die eine Hälfte mit positiver, die andere mit negativer Electricität geladen wäre; dann müsste aber von den beiden Halbringen fortwährend Electricität, von dem einen positive und von dem anderen negative, auf die rotirende Scheibe überfliessen. Diese fortwährende Entladung müsste aber in Anbetracht des Verhältnisses der Capacitäten der Flaschen und des Condensators, sowie der raschen Rotation der Scheibe (ca. 100 Umdrehungen pro Sec.) zur Folge gehabt haben, dass die Flaschen sehr bald ihre Ladung verloren hätten. Da nun, wie gesagt, die Electroskope keine merklich raschere Abnahme der Ladung bei rotirender Scheibe anzeigten, so ist auch diese letzte Möglichkeit ausgeschlossen.

Bemerken möchte ich noch, dass man durch Steigerung der Ladung über die ausprobierte erlaubte Grenze hinaus sehr wohl solche Ladungen der Scheibe erhalten kann, wie sie soeben besprochen wurden; der Rowlandeffect ist dann sehr gut zu beobachten.

Ebenso wie der erste dürfte auch der zweite von den oben auf p. 97 erwähnten Einwänden durch die Versuche mit dem getheilten Condensator beseitigt sein. Wenn es schon nicht wahrscheinlich ist, dass die obere und die untere Fläche der zwischen ungetheilten Condensatorplatten rotirenden, sehr gut isolirenden Hartgummi- oder Glasscheibe durch Leitung in dieser Scheibe während einer halben bis zu einer ganzen Minute, d. h. in der Zeit, welche zwischen zwei aufeinander folgenden Commutirungen vergeht, eine solche Ladung erhalten, dass dieselbe eine Rowland'sche Wirkung von der beobachteten Grösse hervorbringen könnte, so ist diese Möglichkeit jetzt wohl ganz ausgeschlossen, wo diese

Ladung innerhalb einer Zeit von ca. 0,003 Secunden zu Stande kommen müsste. Gegen eine solche Möglichkeit sprechen die Erfahrungen, welche andere Beobachter bei Bestimmungen der Dielectricitätsconstanten, namentlich der des Hartgummis, gemacht haben. Noch ist zu erwähnen, dass die Versuche mit getheiltem und ungetheiltem Condensator auch qualitativ gleiche Resultate lieferten.

Eine andere Form der unteren Condensatorbelegung ist in Fig. 4 gezeichnet; die Lage der Nadel ist in der Figur angegeben. Die beiden nun ungleich grossen Theile der Belegung waren bei den Versuchen wieder ungleichnamig electrisch. Die beobachtete Ablenkung der Nadel fand im richtigen Sinne statt; die Scheibe hätte jetzt in weniger als 0,001 Sec. durch Leitung die nöthige Ladung erhalten müssen. — Bei anderen Versuchen wurde bloß die eine Hälfte des getheilten Condensators geladen, die andere wurde zur Erde abgeleitet; über der geladenen Hälfte erhielt ich Nadelausschläge, über der anderen nicht.

Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass ich richtige Ablenkungen der Nadel, aber entsprechend kleinere auch erhielt mit schwächeren Ladungen und mit Condensatorplatten, die weiter voneinander entfernt waren, als in der citirten Mittheilung an die Berliner Academie angegeben ist.

2. Das Magnetometer.

Auf einem von drei Fusschrauben getragenen starken Messingring *a, b* (Fig. 1 und 2) sind zwei Träger befestigt, die oben durch zwei parallele horizontale Leisten *cd* und *ef* verbunden sind. Auf diesen Leisten, von denen die eine, *ef*, dachförmig, die andere eben abgeschliffen ist, liegen die drei Ansätze *g, h, i* einer kreisförmigen Platte, mit welcher die übrigen Theile des Magnetometers verbunden sind, frei auf. Infolge dieser Einrichtung kann man das Magnetometer, ohne die Justirung viel zu verderben, in der Richtung eines Durchmessers der Condensatorplatte und senkrecht zu der Richtung der Magnetnadeln verschieben und dasselbe an verschiedenen Stellen über dem Condensator aufstellen. Auf der erwähnten runden Platte ist der Träger für die ca. 40 cm lange messingene Aufhängeröhre *k* befestigt. Das Spiegel-

gehäuse wird durch eine übergeschobene Messingkappe gebildet; eine vor das Fensterchen l gesetzte conische Metallröhre schützt den Spiegel gegen äussere electriche Einflüsse. — An jener Platte hängt, durch Bajonnetverschluss befestigt, ein Schutzmantel mn für das Nadelsystem; derselbe ist am unteren Ende mit vier fensterartigen Oeffnungen versehen, durch welche man zum Zwecke des Justirens die untere Nadel zu sehen bekommen kann. Während der Versuche sind diese Oeffnungen durch einen heruntergelassenen, durch Schliffe luftdicht schliessenden Ring verschlossen. Der Boden des Gehäuses besteht aus einer äusserst dünnen Kupferplatte; bei m und n sind Kupferringe als Dämpfer angebracht, deren innerer Durchmesser nur ungefähr 1 mm grösser ist, als die Länge der beiden Nadeln. — Alle Theile des Gehäuses bestehen aus electrolytischem Kupfer. Dasselbe ist stets zur Erde abgeleitet.

Das astatische Nadelpaar hängt an dem dünnsten Coconfaden, den ich habe erhalten können; das sehr dünne Spiegelchen o ist durch ein Korkstückchen auf einem Aluminiumdraht befestigt, der unten mit einem leichten Doppelhaken versehen ist; in diesem Haken hängt die obere der beiden Nadeln (bei m). Die Nadeln bestehen aus cylindrischen, 0,1 cm dicken und 4,65, resp. 4,74 cm langen Stahlmagneten, die nach den Vorschriften von F. Kohlrausch hergestellt wurden; sie werden von Aluminiumbügelchen gehalten, die miteinander durch eine dünnwandige Capillare aus Glas verbunden sind. Ihr Abstand beträgt 24,5 cm. Das magnetische Moment der unteren Nadel beträgt $22,534 \text{ cm}^{3/2} \text{ g}^{1/2} \text{ sec}^{-1}$, und da dieselbe 0,3215 g wiegt, so ist ihr specifischer Magnetismus gleich 70. Das magnetische Moment der oberen Nadel beträgt $22,913 \text{ cm}^{3/2} \text{ g}^{1/2} \text{ sec}^{-1}$; das Verhältniss der Momente beider Nadeln ist gleich 1,0168, während das Verhältniss ihrer Längen gleich 1,0193 ist.¹⁾ Die Schwingungsdauer des gedämpften astatischen Systems beträgt 17,0 Sec.; das logarithmische Decrement 1,0; das Torsionsverhältniss 0,0062.

1) Leider hat sich bei der ersten Berechnung der magnetischen Momente aus Ablenkungsbeobachtungen ein Fehler eingeschlichen; deshalb sind die der Berl. Acad. mitgetheilten Werthe durch die obigen zu ersetzen.

Für das System mit gleichgerichteten Nadeln gelten folgende Werthe: Schwingungsdauer 1,3 Sec.; logarithmisches Decrement 0,0879; Torsionsverhältniss 0,0450.

Die untere Nadel ist 0,3 cm von der oberen Fläche der rotirenden Scheibe entfernt, und steht, wie ich wohl kaum zu bemerken brauche, senkrecht zu einem nach ihrer Mitte gezogenen Radius der Scheibe; ihre Excentricität betrug in dem der Berliner Academie mitgetheilten Falle 4 cm.

Das beschriebene Nadelsystem ist das zuletzt von mir gebrauchte; die anderen unterscheiden sich hauptsächlich durch die Befestigung und die Gestalt der Magnete (Nadeln, Uhrfedern) von jenem.

Die Ablenkungen wurden mit Hülfe von Fernrohr und Scala, die in 229 cm Entfernung vom Spiegel aufgestellt waren, bestimmt; 1 Scalenth. = 1 mm.

Entsprechend den Erfahrungen anderer Beobachter fand ich, dass es kaum möglich ist, das sehr empfindliche Nadelsystem gegen den Einfluss von benachbarten Thermoströmen zu schützen. So genügt z. B. das Näheren der Hand oder die Strahlung einer entfernteren Gasflamme, um in dem Magnetgehäuse Thermoströme hervorzurufen, welche die Nadeln beträchtlich ablenken. Diesem Uebelstand half ich in einfacher und doch vollständig ausreichender Weise dadurch ab, dass ich das Gehäuse mit einem auf die obere Condensatorplatte aufgesetzten weiten Cylinder aus starkem Schreibpapier umgab. — Durch unausgesetztes und möglichst gleichmässiges Heizen des Ofens im Beobachtungsraume erhielten die Zimmerwände in der Ecke, in welchem das Magnetometer stand, eine Temperatur, die nicht allzusehr von der Temperatur der Zimmerluft abwich, was wiederum nöthig war, um eine fortwährende Verlegung des Nullpunktes zu vermeiden. — Nicht zu vermeiden waren dagegen die Thermoströme, welche durch die Drehung der Scheibe im Rotationsapparat erzeugt wurden; zwar habe ich dieselben durch Aufsuchen und möglichste Beseitigung ihrer Ursache auf ein Minimum reducirt, aber es ist mir nicht gelungen, sie ganz zum Verschwinden zu bringen.

Dieser Rest, welcher je nach der Lage der unteren Magnetnadel Ablenkungen von 6 bis zu 25 Scalenth. erzeugte,

rührte von der durch die Drehung der Scheibe entstehende Erwärmung des Rotationsapparates her. Sie traten infolge dessen sowohl bei geladenem, als bei ungeladenem Condensator auf, beim Anfangen des Drehens zuerst sehr schwach, dann stärker werdend, um langsam abzunehmen, nachdem die Drehung aufgehört hatte. Ihre Richtung war unabhängig von der Drehungsrichtung. Da diese Ströme sehr regelmässig verliefen und ziemlich constant wurden, nachdem die Scheibe einige Zeit in gleichmässiger Weise gedreht war, so störten sie die Beobachtung der beim Commutiren der Ladung entstehenden Ausschläge nur wenig; namentlich dann, wenn die Magnete stark excentrisch aufgestellt waren, denn in diesem Falle war ihr Einfluss auf die Nadel überhaupt geringer. Ich konnte daher stets mit Sicherheit beobachten, dass jene beim Commutiren entstehenden Ausschläge dauernd, d. h. von einer Commutirung bis zur nächstfolgenden anhaltend waren.

Um zu vermeiden, dass die mitunter starken, durch die rasche Rotation der Glasscheibe erzeugten Erschütterungen auf das Magnetometer übertragen wurden, habe ich nach einigen Vorversuchen dem Apparate folgende Aufstellung gegeben, die sich ganz ausgezeichnet bewährt hat. Der Rotationsapparat steht auf einem ca. 1 m hohen und 50 cm dicken und breiten, von der Zimmerwand und dem hölzernen Fussboden isolirten Sandsteinpfeiler, der mit breiterer Basis auf das starke Gewölbe des Gebäudes aufcementirt ist. Ursprünglich beabsichtigte ich den Apparat durch Ankerschrauben mit dem Pfeiler zu verbinden; dieselben wurden aber nicht angebracht, sondern ich kittete die drei Füsse des Apparates mit Wachs und Kolophoniumkitt auf den Pfeiler fest. Das Magnetometer wird getragen von einer 12 cm dicken Sandsteinplatte, die in die ca. 50 cm dicken, massiven Eckwände des Gebäudes eingemauert ist. Wie aus Fig. 1 und aus der Dispositionszeichnung (Fig. 5) ersichtlich ist, geht der runde Pfeilerkopf, ohne das Consol zu berühren, durch dieses hindurch, sodass die obere Fläche des Pfeilers bündig ist mit jener des Consols. Trotzdem also die im Rotationsapparat entstehenden Erschütterungen keinen so sehr weiten Weg hatten, um zum Magnetometer zu gelangen, wurden sie für gewöhnlich gar nicht übertragen; nur bei

einer bestimmten Drehungsgeschwindigkeit entstanden so starke Erschütterungen, dass man sie im ganzen Beobachtungsraume und in den benachbarten Zimmern, folglich auch am Magnetometer kräftig spürte; bei rascherer oder langsamerer Drehung verschwanden sie wieder. Bei dieser Drehungsgeschwindigkeit wurden selbstverständlich keine Versuche gemacht.

Die Scheiben werden in Rotation versetzt durch ein Savart'sches Rad, auf dessen Axe eine hölzerne, mit Blei beschwerte Scheibe aufgesetzt war. Die Schnur läuft dicht vor dem Rotationsapparat über zwei kleine Führungsrollchen (vgl. Fig. 5). Die Kurbel wurde von einem Gehülfen in einem möglichst gleichmässigen Tempo gedreht; die Rotationszahl der Scheibe wurde auf akustischem und auf stroboskopischem Wege bestimmt. Erwähnen möchte ich noch, dass die Arbeitskraft eines kräftigen Mannes nöthig war, um die Umdrehungszahl der grössten Scheiben zwischen eng gestellten Condensatorplatten auf etwa 100 pro Sec. längere Zeit zu erhalten.¹⁾

3. Die Zuleitung der Electricität zum Condensator.

Die zur Ladung des Condensators nöthige Electricität wurde von einer kleinen Holtz'schen Maschine (vgl. Fig. 5) geliefert. Je ein Conductor derselben ist mit der inneren Belegung einer Leydener Flasche (Höhe der Belegung 20 cm, Weite 12 cm), die als Reservoir diente, in dauernder leitender Verbindung; die äussere Belegung ist zur Erde abgeleitet. Von den beiden Flaschen gelangt die Electricität durch einen Commutator zu zwei Quecksilbernäpfchen, die durch Schellackstangen auf dem Steinconsol befestigt sind, und von hier führte je ein Draht zu den beiden Halbringen des getheilten Condensators oder, wenn der ungetheilte Condensator benutzt wurde, von einem Näpfchen nur ein Draht zu der unteren Platte dieses Condensators (vgl. p. 93). Für die Verbindungen wurden mit Guttapercha überzogene Kupferdrähte genommen.

1) Der Rotationsapparat und das Magnetometer wurden von der Firma Hartmann und Braun nach meinen Angaben angefertigt.

Der Commutator besteht aus einer Glasröhre, die an den Enden und in der Mitte mit Stanniol überzogen ist; die Endbelegungen stehen durch einen durch die Röhre gehenden Draht miteinander in Verbindung; ausserdem sind sie mit der Leitung 1 (Fig. 5) und die mittlere Belegung mit der Leitung 2 verbunden. Die Glasröhre wird getragen von zwei an den Leydener Flaschen angebrachten Bügelchen (Fig. 6); liegt die Röhre, wie in Fig. 5 gezeichnet ist, nach rechts, so ist das Näpfchen 2 positiv, das Näpfchen 1 negativ; wird die Röhre nach links verschoben, so wechselt die Electrisirung der beiden Näpfchen, und folglich auch die der Halbringe.

Zur Controlirung und auch zur ungefähren Messung des Potentials dienen die auf den Stangen der Leydener Flaschen angebrachten Quadrantelectroskope (vgl. Fig. 6). Dieselben bestehen aus einem dünnen Aluminiumdraht mit angeschraubter Aluminiumhohlkugel; als Gegengewicht dient ein Glasfaden mit einem verschiebbaren Glaskörperchen, welches je nach der gewünschten Empfindlichkeit gestellt wird. Die aus einer dünnen Nähnnadel geformte Axe ist leicht beweglich in einer Messingkugel gelagert. Die Ausschläge des Pendelchens werden an einem aus Elfenbein gefertigten Gradbogen abgelesen und mit dem durch ein Funkenmikrometer gemessenen Potential verglichen. Sorgt man dafür, dass bei ungeladener Flasche die Aluminiumkugel die Stange und zwar eine ungefirnisste Stelle derselben gerade leise berührt, so bewährt sich die beschriebene Einrichtung recht gut, und kann, eine einigermaßen exacte Ausführung vorausgesetzt, als brauchbar empfohlen werden.¹⁾

4. Die Versuche.

Es bleibt mir noch übrig, zu beschreiben, wie ein Versuch ausgeführt wurde; ich beschränke mich dabei auf die Mittheilung des Verlaufes eines der zuletzt angestellten, definitiven Versuche, da aus dem Vorhergehenden zur Genüge hervorgeht, in welcher Weise und wie häufig die Versuchsanordnung abgeändert wurde.

1) Hr. K. Wesendonck hat in Wied. Ann. 30. p. 15. 1887 ein ganz ähnliches Electroskop beschrieben; meine Versuche wurden im Winter 1885/86 und 1886/87 ausgeführt.

Zu jedem Versuche sind ausser dem am Fernrohr sitzenden Beobachter zwei Gehülfen nöthig; der eine derselben ladet den Condensator und handhabt den Commutator, der zweite setzt die Scheibe des Rotationsapparates in gleichmässige Drehung. Den Anfang macht der zweite Gehülfe, da bis zum Constantwerden der Thermostrome (vgl. p. 102) einige Zeit vergehen muss; darauf ladet der erstere durch Drehen der Holtz'schen Maschine den Condensator so weit, bis die Electroskope die gewünschte Spannung anzeigen, dann hört er mit dem Drehen auf, da die Ladung infolge der guten Isolation bis zur Commutirung und auch später von einer Commutirung bis zur nächstfolgenden constant genug bleibt. Eine Nachlieferung von Electricität ist nur nöthig, um die beim Commutiren entladene Electricität zu ersetzen, was jedesmal direct nach dem Commutiren durch eine kleine Drehung der Holtz'schen Maschine geschah. Zu den Obliegenheiten dieses Gehülfen gehört weiter die unausgesetzte Beobachtung der Electroskope und das Umlegen des Commutators. Letzteres geschieht auf ein von dem Beobachter am Fernrohr gegebenes Zeichen. Da von einer Commutirung bis zur folgenden kaum eine Minute vergeht, so wurden immer mehrere Beobachtungen hintereinander gemacht.

Nach Beendigung einer solchen Versuchsreihe wurde meistens eine zweite angefangen, bei welcher die Scheibe in umgekehrter Richtung gedreht wurde.

Vor und nach diesen Beobachtungen wurde stets untersucht, welche der beiden Flaschen die positive Electricität enthielt; auch überzeugte ich mich häufig, dass ein Commutiren bei stillstehender oder nur langsam gedrehter Scheibe keine Ablenkung der Nadeln zur Folge hatte. Wie die Scheiben vor dem Versuche gereinigt wurden, ist bereits oben erwähnt.

Bei den vielen angestellten Versuchen ergab sich, dass die beim Commutiren erhaltenen Ablenkungen der Magnete desto grösser waren, je grösser die Potentialdifferenz und je kleiner die Entfernung der Condensatorplatten war, je rascher die Scheibe rotirte und je weiter der untere Magnet von der Drehungsaxe entfernt war; dann je dicker die rotirende Scheibe bei gleichbleibender Condensatorplattendistanz

war, und schliesslich je näher der untere Magnet über der Scheibe hing. Auch schien es mir, als ob die Glasscheiben unter sonst gleichen Umständen grössere Ablenkungen ergaben, als die Hartgummischeiben. Wegen der Kleinheit der beobachteten Ausschläge (im Maximum 3 Scalenth.) musste ich auf eine Aufstellung von genaueren quantitativen Beziehungen zwischen dem Nadelausschlag und den soeben genannten Grössen verzichten.

Die beobachteten Ablenkungen der Nadel waren stets so gerichtet, wie wenn in der rotirenden Scheibe ein galvanischer Strom fliessen würde, dessen Richtung mit der Richtung der Rotation übereinstimmt, im Fall die obere Condensatorplatte die negative ist; ist diese Platte positiv geladen, so müsste der gedachte Strom gegen die Rotation fliessen, um die beobachtete Ablenkung hervorzurufen.

Ich glaube also durch die beschriebenen Versuche die von der Theorie geforderte electrodynamische Wirkung von senkrecht zu den Kraftlinien eines electricischen Feldes bewegten Dielectrica experimentell nachgewiesen zu haben. Nach dieser Theorie müsste die zwischen ungetheilten Condensatorplatten rotirende Scheibe bei meinen Versuchen sich verhalten, wie zwei in der oberen, resp. der unteren Fläche der Scheibe fliessende, an entsprechenden Stellen gleich starke Kreisströme von entgegengesetzter Richtung; die experimentelle Prüfung hat ergeben, dass sie sich einer in der Nähe aufgehängten Magnetnadel gegenüber in der That so verhält.

Die in dem getheilten Condensator rotirende Scheibe kann man sich bezüglich ihrer electrodynamischen Wirkung ersetzt denken, durch zwei in je einer Hälfte der Scheibe fliessende geschlossene Ströme; die dielectricische Verschiebung, welche in der rotirenden Scheibe an den beiden über der Trennungslinie der Halbringe gelegenen Stellen continuirlich stattfindet, ist den dort in derselben Richtung fliessend gedachten Strömen äquivalent. Der Untersuchung der Wirkung dieser Verschiebung war meine erste der Berliner Academie mitgetheilten Arbeit¹⁾ gewidmet.

1) W. C. Röntgen, Ber. d. Berl. Acad. 1885. p. 195.

Den beschriebenen Apparat habe ich bei meiner im Herbst 1888 erfolgten Uebersiedelung nach Würzburg in Giessen als Eigenthum des dortigen physikalischen Instituts zurückgelassen. Das zwölfte Heft des Jahrganges 1889 von Wied. Ann. enthält eine Abhandlung meines Amtsnachfolgers in Giessen, Hrn. Himstedt, „über die electromagnetische Wirkung der electrischen Convection“, in welcher der Verfasser seine Versuche über den Rowlandeffect mit zwei verschiedenen Apparaten, einem Apparat mit horizontaler und einem mit verticaler Scheibe bespricht. Da Hr. Himstedt nur den zweiten Apparat genauer beschreibt und an keiner Stelle seiner Arbeit erwähnt, dass er mit meinem von ihm vorgefundenen Apparat gearbeitet hat, so kann ich, streng genommen, nur vermuthen, dass sein Apparat mit horizontaler Scheibe und der meinige identisch sind. Im Fall sich diese Vermuthung bestätigen würde, so würden die Versuche des Hrn. Himstedt zeigen, dass mein Apparat nach einigen entsprechenden kleinen Veränderungen sich zur Wiederholung der Rowland'schen Versuche eignet. Dass letzteres der Fall ist, habe ich übrigens bereits selbst gefunden und der Berliner Academie mitgetheilt¹⁾; auch dürfte man dieses Resultat wohl ohne weiteres erwarten, da mein Apparat mit dem von Hrn. Rowland zuerst benutzten wahrscheinlich viel Aehnlichkeit hat.

Die oben beschriebene Einrichtung, durch welche ich eine erschütterungsfreie Aufstellung des Magnetometers erreichte, beschreibt auch Hr. Himstedt; dieselbe hat seinen Beifall gefunden, denn auf p. 565 heisst es: „ohne diese getrennte und feste Aufstellung wäre die Beobachtung gar nicht möglich gewesen“.

Würzburg, Phys. Inst. d. Univ., im Februar 1890.

1) W. C. Röntgen, Ber. d. Berl. Acad. 1885. p. 198.

IX. *Einige Vorlesungsversuche; von W. C. Röntgen.*

1. Pendel zu Schwingungsversuchen.

Die Entstehung von elliptischen, circularen und geradlinigen Schwingungen aus zwei zueinander senkrecht stehenden geradlinigen Schwingungen gleicher Dauer und gleicher Amplitude, sowie von geradlinigen Schwingungen aus zwei entgegengesetzt circularen Schwingungen gleicher Dauer und gleicher Amplitude gehört zu den Capiteln der Optik, welche ohne Zuhülfenahme der Rechnung von den Zuhörern nur schwer und häufig gar nicht verstanden werden. Von den verschiedenen Demonstrationsapparaten, die vorgeschlagen wurden, um das Vorgetragene verständlicher zu machen, scheint mir keiner so recht geeignet zu sein. Man muss meines Erachtens den Zuhörern wirkliche Schwingungen zeigen; sie müssen sehen, wie diese Schwingungen zu Stande kommen und deutlich den wichtigen Einfluss der Phasendifferenzen erkennen können. Ich glaube dieses Ziel in folgender einfacher Weise erreicht zu haben.

An einer 4 bis 5 m langen Schnur hängt dicht über der Mitte des Experimentirtisches eine hoch polirte, 220 g schwere Stahlkugel. Mit einem kurzen, dicken Holzstab gebe ich der ruhenden Kugel in horizontaler Richtung einen ziemlich kräftigen Schlag und erzeuge dadurch ca. 1,5 m weite Schwingungen, die mit Rücksicht auf die Länge des Pendels als geradlinige Schwingungen angesehen werden können. Nachdem die Kugel wieder zur Ruhe gebracht ist, gebe ich ihr einen möglichst gleich starken Schlag in einer zur vorigen senkrechten Richtung; dann entstehen selbstverständlich wiederum geradlinige Schwingungen, deren Richtung aber zu der ersteren senkrecht steht. Um nun diese beiden Schwingungen miteinander zu combiniren, versetze ich die Kugel zunächst wieder in Schwingungen der ersten Richtung und ertheile ihr dann, während sie sich bewegt, einen horizon-

talen Schlag senkrecht zu ihrer Bewegung. Je nach der Stelle, wo sich die Kugel befindet im Augenblick, wo sie der zweite Schlag trifft, wird sie elliptische, circulare oder geradlinige Bahnen beschreiben, und man kann es in aufeinander folgenden Versuchen leicht dahin bringen, dass die Kugel Bewegungen ausführt, welche den Gangunterschieden von $\frac{8}{8}$, $\frac{9}{8}$, $\frac{10}{8}$, $\frac{11}{8}$, $\frac{12}{8}$, $\frac{13}{8}$, $\frac{14}{8}$, $\frac{15}{8}$ und $\frac{16}{8}$ Wellenlängen entsprechen.

Um zu zeigen, dass zwei entgegengesetzt circulare Schwingungen gleicher Dauer und gleicher Amplitude eine geradlinige Schwingung geben, erzeuge ich zuerst eine kreisförmige Schwingung und schlage darauf in tangentialer Richtung gegen die herankommende Kugel; die Kugel beschreibt dann geradlinige Bahnen, deren Richtung natürlich abhängt von der Stelle des Kreises, wo die Kugel getroffen wurde also von dem Gangunterschied.

Zu diesen Versuchen gehört einige Uebung, da die Schläge stets möglichst gleich stark geführt werden müssen; indessen wird nach einigem Probiren der Versuch wohl immer gelingen.

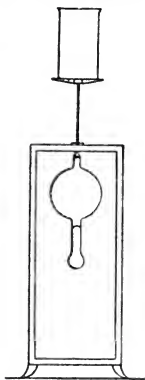
Dass man mit diesem Pendel noch Combinationen von anderen Schwingungen zeigen kann, versteht sich von selbst, doch dürfte dazu in den Vorlesungen über Experimentalphysik, und für solche sind die Versuche ja berechnet, weniger Gelegenheit sein.

2. Diffusionswage.

Vorlesungsversuche über die Diffusion von Flüssigkeiten, mit und ohne Membranen, sowie über die Diffusion von Gasen durch poröse Scheidewände gibt es verschiedene; dagegen ist mir kein Versuch bekannt, welcher die sogenannte freie Diffusion von Gasen so vorzuführen gestattet, dass die Zuhörer den Verlauf derselben wenigstens einigermaßen verfolgen können. Der folgende Apparat dürfte geeignet sein, diese Lücke auszufüllen.

Derselbe ist im wesentlichen eine grosse, empfindliche Senkwage (vg. Fig. p. 111), und besteht aus einer hohlen, ca. 3 l haltenden Glaskugel, die oben mit einem Tubus, unten mit einer angeschmolzenen Glasröhre versehen ist; die Glas-

röhre ist am unteren Ende etwas erweitert und zugeschmolzen. Durch Beschweren mit Quecksilber erreicht man, dass die in Wasser untergetauchte Kugel gerade schwimmt. Auf dem eingeschliffenen Glasstöpsel, mit welchem die Kugel verschlossen wird, ist durch Schrauben eine gerade, verticale, 0,4 cm dicke, 22 cm lange Messingstange befestigt, die oben einen leichten Dreiarm aus Messingblech trägt. Auf diesen Dreiarm setzt man ein ca. 3,3 l fassendes, möglichst leichtes und weites Becherglas und zwar in aufrechter Stellung für die Versuche mit Kohlensäure und in umgekehrter Stellung, wenn die Versuche mit Leuchtgas wiederholt werden sollen. Die beschriebene Senkwage schwimmt in einem Wasserbehälter mit Glaswänden und wird durch Zusatzgewichte so stark belastet, dass die Messingstange vor der Füllung des Becherglases mit den betreffenden Gasen entweder fast ganz aus dem



Wasser herausragt oder fast ganz untergetaucht ist, jenachdem Kohlensäure oder Leuchtgas zum Versuch verwendet werden soll. Beim Füllen des Becherglases, was durch einen Kautschukschlauch geschieht, senkt, resp. hebt sich die Wage um 15 bis 20 cm; Blechstreifen, welche über den Rand des Wasserbehälters gelegt werden, geben dem Stiel des Aräometers eine Führung.

Ueberlässt man den Apparat nach der Füllung sich selbst, so beobachtet man an dem steigenden, resp. sinkenden Schwimmer, hinter welchem man einen weithin sichtbaren Maassstab aufstellt, den Verlauf der Diffusion. Die Bewegung ist anfangs ziemlich rasch und wird dann immer langsamer. Der Unterschied der Diffusionsgeschwindigkeiten von Kohlensäure und Leuchtgas ist deutlich zu erkennen.

Der erste Schwimmer, den ich benutzte, war aus einer grossen Kochflasche, Holz- und Glasstäbchen und Korken zusammengesetzt und functionirte ebenso gut, wie der oben beschriebene.

3. Analysator für geradlinig polarisirtes Licht.

Häufig wird der Inhalt der ersten Vorlesungen über Polarisation des Lichtes deshalb von vielen Zuhörern nicht verstanden, weil ihnen die Fähigkeit abgeht, sich die Lage von Linien und Ebenen im Raume richtig vorstellen zu können; namentlich besonders schwer fällt es solchen Zuhörern, zu verstehen, wie man die Lage der Polarisationsebene des durch Reflexion, Brechung oder Doppelbrechung polarisirten Lichtes in Bezug auf die Einfallsebene, resp. den Hauptschnitt des Polarisators bestimmt. Da ich nun in dieser Beziehung mit der im Folgenden beschriebenen Versuchsanordnung gute Erfahrungen gemacht habe, so gestatte ich mir, dieselben mitzutheilen, möchte aber nicht unterlassen, gleich zu erwähnen, dass die folgenden Zeilen, was die benutzten Apparate anbetrifft, nichts wesentlich neues enthalten.

Alle Erscheinungen werden im nicht vollständig verdunkelten Hörsaal objectiv dargestellt.

Als Analysator benutze ich einen ca. 10 cm breiten, 15 cm langen Spiegel aus Obsidianglas; auf der Mitte der Rückseite des Spiegels ist ein gerades Messingstäbchen befestigt, das um den Polarisationswinkel des verwendeten Glases gegen die Spiegelnormale geneigt ist und mit dieser Normale in einer Ebene liegt, die der längeren Kante des Spiegels parallel ist. Das Stäbchen ist mit einem geränderten Kopf versehen und drehbar durch eine horizontale Hülse gesteckt, welche an einer langen, verticalen, mit einem Dreifuss versehenen Eisenstange verschiebbar befestigt ist. Der Spiegel wird dicht vor dem ungefähr 2 m hohen und breiten Projectionsschirm aufgestellt, sodass derselbe sich in der Mitte des Schirmes befindet und seine Drehungsaxe senkrecht zum Schirm steht.¹⁾

Vor der Mitte des Schirmes steht in ca. 4,5 m Entfernung auf einem drehbaren Stativ die electriche Lampe,

1) Der Projectionsschirm ist ein mit Leinwand überzogener hölzerner Rahmen; um eine recht weisse Fläche zu erhalten, ist die Leinwand mit *Magnesia alba* angestrichen. Der Schirm hängt, wenn er nicht benutzt wird, in einem über der Wandtafel angebrachten Verschlag und wird mittelst einer über Rollen gehenden, mit Gegengewicht versehenen Schnur heruntergelassen, wenn die Projectionsversuche gemacht werden sollen.

welche ihre Strahlen auf den Spiegel wirft; dieselben verlaufen dann vor der Reflexion parallel mit der Drehungsaxe des Spiegels. Auf die Laterne der Lampe setzt man ein rundes Diaphragma und entwirft von demselben mittelst einer Linse ein scharfes Bild auf dem Schirme. Dieses durch die Reflexion am Spiegel elliptisch geformte Bild wandert auf dem Schirm im Kreise herum, wenn man den Spiegel um seine Axe dreht, und man gibt dem Spiegel einen solchen Abstand vom Schirm, dass der Durchmesser jenes Kreises ungefähr 2 m gross ist.

Die Einfallsebene des Analysators markire ich durch ein Stück weissen Carton, das mittelst Korke auf den Spiegel aufgeklemmt wird.

Folgende Versuche werden nun in dem, wie bereits gesagt, nicht ganz verdunkelten Hörsaal angestellt:

1) Directes Licht von der Lampe fällt auf den Spiegel: das Bild auf dem Schirm zeigt an allen Stellen des Kreises gleiche Helligkeit.

2) Licht, welches von einem dicht vor die Lampe gesetzten Obsidianspiegel mit horizontaler Einfallsebene unter dem Polarisationswinkel reflectirt wird, fällt auf den Analysator: das Bild zeigt verschiedene Helligkeit an verschiedenen Stellen des Kreises; an zwei Stellen verschwindet dasselbe; das untersuchte Licht zeigt eine Seitlichkeit, es ist polarisirt. Seine Polarisationssebene findet man, indem man die Stellung der Einfallsebene des Analysatorspiegels aufsucht, bei welcher dieser Spiegel das meiste Licht reflectirt. Die Lage dieser Polarisationssebene in Bezug auf die Einfallsebene des Polarisators wird festgestellt.

3) Wird der Einfluss einer Aenderung des Winkels, unter dem das Licht auf den polarisirenden Spiegel fällt, untersucht. Brewster's Gesetz. Merkmale des vollständig und des theilweise polarisirten Lichtes.

4) Als Polarisator wird ein Glassatz genommen, der wieder dicht vor die Lampe gesetzt wird. Es wird die Polarisation und die Lage der Polarisationssebene in Bezug auf die Einfallsebene dieses Polarisators untersucht.

5) Die Frage, wo das Licht geblieben ist, das bei ge-

wissen Stellungen des Analysators von demselben nicht reflectirt wird, wird nach Entfernung des beschriebenen Analysators mit Hülfe eines zweiten Glassatzes beantwortet.

6) Nachdem das Erforderliche über Doppelbrechung vorgetragen ist, werden mit dem Spiegelanalysator die beiden aus einem grossen, vor die Lampe gesetzten Kalkspathrhomboëder austretenden Strahlen auf ihre Polarisation untersucht und die Lage der Polarisations Ebenen beider Strahlen in Bezug auf den Hauptschnitt des Krystalls untersucht; der Hauptschnitt wird wiederum durch eine aufgesetzte Cartonscheibe markirt.

7) Folgt dieselbe Untersuchung für das Licht, welches durch ein Nicol gegangen ist.

In den auf diese Untersuchung folgenden Vorlesungen benutzte ich ein Nicol als Analysator.

Würzburg, Phys. Inst. d. Univ., Februar 1890.

X. Ueber die Wärmewirkungen des electrischen Stromes an der Grenze von Metallen und Flüssigkeiten; von J. Gill.

Inauguraldissertation, mit Kürzungen mitgetheilt vom Hrn. Verf.

I. Einleitung.

Directe Messungen der localen Wärmeentwicklung an der Grenze von Metallen und Flüssigkeiten liegen vor von Bouty¹⁾ und Jahn.²⁾ Diese Messungen, obwohl sie sich nur auf die einfachsten Combinationen erstrecken, gehen weit auseinander, sogar in qualitativer Hinsicht, indem z. B. für Cadmium in Cadmiumsulfat Bouty an der Anode eine Erwärmung, entsprechend 8,22 Cal., beobachtet, während Jahn eine Abkühlung, entsprechend 4,29 Cal., erhält. Jahn's calorimetrische Messungen gebrauchten eine lange Versuchsdauer — über eine Stunde —, um zu einigermaßen messbaren Wärmemengen zu gelangen, und während dieser Zeit konnte die locale Wärmeentwicklung durch secundäre Einflüsse getrübt werden; wenigstens war die Beobachtung und Berücksichtigung derselben, die, wie sich im Laufe der vorliegenden Arbeit zeigen wird, nicht gering sind, ganz ausgeschlossen. Bouty's sinnreiche Messungen mit Thermometern, die vermöge des metallischen Niederschlages auf denselben als Electroden dienen konnten, tragen den localen Veränderungen Rechnung und sind infolge der kurzen Versuchsdauer — 2 Minuten — denselben weniger unterworfen. Leider beziehen sich die betreffenden Messungen nur auf die einfachsten Combinationen: Kupfer, Zink, Cadmium in den betreffenden Salzlösungen und sind wegen des mechanischen Druckes der niedergeschlagenen Metallbelegungen, besonders bei grösseren Dichtigkeiten des Stromes, von störenden Einflüssen begleitet³⁾, indem eine Abkühlung des nieder-

1) Bouty, Compt. rend. **89.** p. 146. 1879 u. **90.** p. 987. 1880.

2) H. Jahn, Wied. Ann. **34.** p. 755. 1888.

3) Bouty, Compt. rend. **92.** p. 863. 1881.

geschlagenen Metalles durch die dasselbe umgebende Flüssigkeit, die von niederer Temperatur ist, eine Compression auf das Thermometer ausübt und so den Stand desselben beeinflusst.

Ich habe im Folgenden versucht, nach einer neuen Methode die Temperaturveränderungen an der Grenze von Metallen und Flüssigkeiten durch den electricischen Strom zu beobachten, und besonders darauf Rücksicht genommen, die Vorgänge bei complicirten Combinationen auch bei verschiedenen Concentrationen zu verfolgen. Wenn dabei auf directe Messungen in Calorien verzichtet werden musste, so war die Methode um so geeigneter, die Temperaturveränderungen durch Beobachten nach je 15 Secunden in ihren Einzelheiten zu verzeichnen. Hierzu diente ein von mir construirtes, höchst empfindliches Temperaturmessinstrument.

II. Methode.

Bewirkt man in einem Zweige der Wheatstone'schen Brücke durch Temperaturveränderung eine Widerstandsveränderung, so kann man mit Hülfe eines empfindlichen Galvanometers leicht und mit einem hohen Grade von Genauigkeit die Aenderung der Stromintensität des Galvanometerzweiges beobachten. Umgekehrt ist es erlaubt, aus der beobachteten Aenderung der Stromintensität — vorausgesetzt, dass nur in einem Zweige eine Widerstandsveränderung eingetreten ist — auf diese, und, wenn sie durch eine Temperaturveränderung bewirkt ist, auf die Grösse der letzteren zu schliessen. Diese Idee Svanberg's¹⁾ blieb lange unberücksichtigt, bis sie in neuester Zeit, besonders auf dem Gebiete der Wärmestrahlung von hervorragenden Physikern mit grossem Vortheil ausgenutzt worden ist. Das Bolometer Langley's²⁾ zeigte, wie weit dieses Temperaturmessinstrument die empfindlichsten Thermosäulen übertraf. Die fast gleichzeitig von C. Baur³⁾ und später von A. Masje⁴⁾ gemachten Messungen ergaben gleiche Resultate.

1) Svanberg, Pogg. Ann. 84. p. 411. 1851.

2) Langley, Beibl. 5. p. 191. 1881.

3) C. Baur, Wied. Ann. 19. p. 12. 1883.

4) A. Masje, Arch. für pathol. Anatomie u. Physiologie von Rud. Virchow. 107. p. 17. 1887.

Vor Jahresfrist machte Verfasser mit eigens aus dünnem Stanniol angefertigten Gittern Messungen und erhielt auch schon mit einem weniger empfindlichen Spiegelgalvanometer ganz bedeutende Ausschläge bei Anwendung ganz geringer Wärmequellen oder Temperaturunterschiede. Hrn. Prof. Oberbeck verdanke ich die Anregung, ein derartiges empfindliches Messinstrument, welches in Flüssigkeiten gebraucht werden kann, zu construiren.

Bei früheren Messungen wurde als ein Punkt von höchster Wichtigkeit erkannt, dass nur der eine Zweig der Wheatstone'schen Brücke eine Widerstandsveränderung erfährt, während alle anderen Zweige und Verbindungsdrähte möglichst davor geschützt werden müssen. Um dies einigermaßen zu erreichen, brachte ich die Zweige *a* und *b* (Fig. 1)

der Brücke unter einen gut schliessenden Holzkasten.

Der bewegliche Schieber *s* konnte durch eine Vorrichtung von aussen her verschoben werden, um auf den Nullpunkt des Galvanometers einzustellen, sodass we-

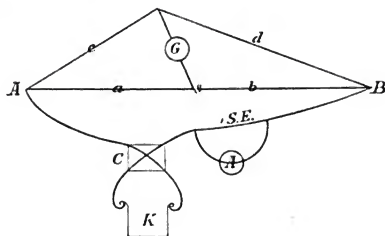


Fig. 1.

eder die Wärme der Hand, noch die Körperwärme beim Einstellen einen Einfluss auf die Zweige *a* und *b* ausüben konnten. Dadurch waren gleichzeitig etwaige momentane Zimmertemperaturveränderungen mit ihren Störungen abgehalten. Um ein schnelles und genaues Einstellen zu ermöglichen, war die Einrichtung getroffen, dass der sonst gewöhnlich dünn gewählte Neusilberdraht *AB* durch einen dicken Messingdraht vertreten wurde, zu dem in *A* und *B* ein fester Widerstand von je 1 S.E. aus dickerem Neusilberdraht hinzugefügt wurde, um dem ganzen Draht *AB* einen grösseren Widerstand zu geben. Beide Drahtsorten und -stärken wurden gewählt wegen ihrer geringen Veränderung des electricischen Leitungsvermögens bei Temperaturunter-

schieden. Der Gesamtwiderstand AB war einerseits den Widerständen der Zweige c und d , andererseits dem der Galvanometerrollen entsprechend gewählt. Letztere enthielten auf 200 Windungen einen Widerstand von 1,375 S.-E.

Die Zweige c und d bestanden aus je einem der weiter unten beschriebenen Gitterpaare. Das Gitterpaar c war in ein mit Eis gefülltes und oben mit einem Deckel verschlossenes Gefäss gebracht, um auch hier einen möglichst gleichmässigen Widerstand zu erzielen. Das Gitterpaar d diente zur Untersuchung der Temperaturverhältnisse in Electrolyten und war, wie unten angegeben, an einer Electrode so befestigt, dass die Drähte ganz dicht an den beiden Metallflächen der Electrode anlagen. Die Herstellung eines Drahtgitters geschah folgendermassen:

Aus einer viereckigen Elfenbeinplatte von den Dimensionen $50 \times 45 \times 4$ mm wurde ein quadratisches Stück von 30 mm Länge aus der Mitte symmetrisch herausgesägt, so dass ein viereckiger Rahmen von 10, resp. 7,5 mm Breite stehen blieb. Auf den 10 mm breiten Rahmenseiten wurden am äusseren Rande — den 30 mm im Lichten gegenüber — je 20 Zähne eingesägt, sodass ihr Abstand voneinander 1,5 mm betrug. Ueber diesen Rahmen wurde um die Zähne herum ein mit Seide besponnener, 0,25 mm dicker Kupferdraht gespannt. Nach einiger Uebung war es möglich, den Draht um die einzelnen Zähne nacheinander so gleichmässig herumzulegen und anzuziehen, dass über der lichten Fläche der Draht ziemlich parallel, rostförmig gespannt war. Schwieriger war es, den ganzen Draht des Gitters so zu isoliren, dass er in Flüssigkeiten gebraucht werden konnte. Hierzu eignete sich am besten eine Auflösung von Guttaperchapapier in Chloroform. Die Lösung darf nicht zu dickflüssig sein und muss mit einem steifen Pinsel in ganz dünnen Schichten über Draht und Rahmen aufgetragen werden, weil anderenfalls leicht Luftblasen, die durch späteres eventuelles Aufgehen in der Flüssigkeit die Isolation aufheben, mit eintrocknen oder bei dicker Lösung die parallelen Drähte an einander kleben und dadurch dem electrischen Strome den Durchgang durch das Drahtgitter nicht ermöglichen. Ein oft wiederholtes Bestreichen mit guter Guttaperchalösung

bewirkte eine genügende Isolation, sodass die Gitter in Salzlösungen, wie auch in Säuren, vollkommen brauchbar waren und sich gut hielten.

Von zwei so hergestellten Gittern wurden je ein Ende aneinander gelöthet, sodass das nunmehrige Gitterpaar im ganzen einen Widerstand von ca. 1,14 S.-E. bildete. Die anderen beiden freien Enden wurden an kurze, dickere Kupferdrähte gelöthet und durch diese mit den Verbindungsdrähten der Wheatstone'schen Brücke durch Klemmschrauben verbunden.

Ein solches Gitterpaar wurde so um die Electrode gelegt, dass die ebenen Seiten des Drahtgitters das Metall berührten und in dieser Lage durch zwei Gummibänder oben und unten so festgehalten, dass sie dem electrischen Strome kein Hinderniss entgegensetzten. Ein Gitterpaar statt eines Gitters zu benutzen, erschien zweckmässig, um die Wärmemenge an beiden Flächen der Electrode zu messen. In diesem Sinne wurde im Electrolyten eine Verzweigung (cfr. p. 121) angebracht.

Die Anordnung bei den Versuchen war folgende:

Der Brückenstrom, erregt durch ein Daniell'sches Element, wurde abgelesen und auf seine Veränderlichkeit controllirt durch ein Amperometer, welches in eine Verzweigung, wie aus Fig. 1 ersichtlich, eingeschaltet war. Die Verzweigung war durch 1 S.-E. bewirkt.

Die Grösse des electrolytischen Stromes, der bei den einzelnen Versuchen variirte (2–5 Bunsen'sche Elemente), wurde an demselben Spiegelgalvanometer abgelesen, welches in die Brücke eingeschaltet war. Dies wurde bewerkstelligt durch eine dritte Rolle von 3000 S.-E.

Widerstand und durch eine Anordnung, wie sie Fig. 2 darstellt. Durch den Commutator C_1 konnte der Strom durch das Spiegelgalvanometer geleitet

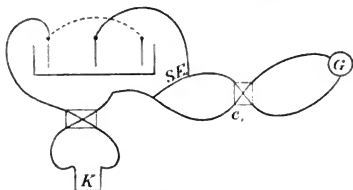


Fig. 2.

oder durch Oeffnen nur auf den Electrolyten beschränkt werden. Ersteres geschah nur am Anfang und am Ende jeder Beobachtung. Während der Beobachtung selbst zeigte das Spiegelgalvanometer mittelst des Commutators *C* (Fig. 1 p. 117) nur die Veränderung des Brückenstromes an. Mit Hülfe des oben beschriebenen Messdrahtes war es leicht, schnell und genau den Schieber so einzustellen, dass dadurch die Intensität des Stromes, der durch die Rollen des Galvanometers ging, gleich Null wurde. Alsdann konnte jede Stromintensität, die durch die Veränderung des Widerstandes im Zweige *d* bewirkt wurde, mittelst Scala und Fernrohr beobachtet werden.

Um über die Bedeutung der beobachteten Ablenkung einen Anhalt zu gewinnen, wurde folgender Versuch angestellt:

Ein Gitterpaar, befestigt in der beschriebenen Weise an Platinblech, welches später als Electrode diente, wurde mitten in ein Gefäss mit Wasser gebracht. Neben dem Gitter war ein Thermometer angebracht, welches in $\frac{1}{10}$ Graden die Temperatur des Wassers abzulesen erlaubte; ein anderes Thermometer in der Nähe zeigte die Zimmerwärme an. Das Wasser wurde durch Zugiessen von heisserem oder kälterem auf andere Temperaturen gebracht. Nachdem gut umgerührt war, sodass die ganze Flüssigkeit, Gitter und Thermometer, dieselbe Temperatur haben müssen, wurde die Veränderung der Scala und die Stromstärke auf dem Amperemeter notirt.

Tabelle 1.

<i>i</i> = Intensität des Brückenstromes Amp.	Temp. zu Anfang <i>T_a</i>	Temp. zu Ende <i>T_e</i>	Scala zu Anfang	Scala zu Ende	Differenz der Scalentheile	Scalentheile, ber. für <i>i</i> = 0,20 Amp. und <i>T_e</i> - <i>T_a</i> = 1° C.
0,14	24,4	24,3	515	478	37	528
0,14	24,3	24,2	478	440	38	542
0,15	23,8	23,6	510	484	77	513
0,15	23,5	23,4	512	472	40	533
0,16	23,2	23,5	510	633	123	518
0,16	24,6	23,8	512	596	84	525
0,16	23,8	24	596	681	85	533
0,17	23,5	23,6	510	555	45	529

Mittel 527

Die Berechnung der letzten Columnne in Tab. 1 wurde in Anbetracht, dass die beobachteten Scalentheile der Intensität des Brückenstromes proportional sind, folgendermassen ausgeführt: Nach Zeile 1 waren bei der Intensität 0,14 Amp. für eine Temperaturdifferenz von $0,1^{\circ}$ Cels. 37 Scalentheile beobachtet, daher würden bei einer Intensität von 0,20 Amp. und einer Temperaturdifferenz von 1° Cels. sich 528 Scalentheile ergeben. Die Intensität des Brückenstromes musste in allen Beobachtungen, um dieselben miteinander zu vergleichen, dieselbe sein; die Wahl von 0,20 Amp. ist eine beliebige, dieselbe ist jedoch in allen späteren Versuchen beibehalten, d. h. alle beobachteten Scalentheile sind auf diese Intensität umgerechnet. Die Zimmertemperatur konnte bei diesen Versuchen unberücksichtigt bleiben, da bei der kurzen Dauer eines Versuchs eine Wärmeabgabe nach aussen nicht stattfinden konnte. Anders verhielt es sich, wenn das Gitterpaar als Temperaturmesser in dem Electrolyten diente. Derselbe befand sich in einem Glastroge von 27 cm Länge, 5 cm Breite und 8 cm Höhe. Genau in Mitte desselben war die zu untersuchende Electrode mit dem Gitterpaar angebracht, und in gleicher Entfernung davon zu beiden Seiten je eine Electrode, die ausserhalb leitend verbunden waren. (Fig. 2 p. 119). Durch diese Einrichtung sollte erreicht werden, dass jede Wärmewirkung — sowohl die des Stromes, als auch die von und nach aussen — möglichst gleichmässig die Electrode, resp. das damit verbundene Gitterpaar beeinflusst. Zum weiteren Schutze war das Ganze in eine Holzkiste gestellt, in deren Deckel Oeffnungen für die beiden Thermometer und Leitungsdrähte angebracht waren. Das Thermometer (T_1), welches die Lufttemperatur innerhalb der Kiste angeben sollte, reichte bis in die Höhe des Glaskastens; dasjenige (T_2) für die Flüssigkeit stand mitten zwischen zwei Electroden. So konnte mit den Thermometern die Temperaturveränderung sowohl in der Flüssigkeit, wie in der darüber befindlichen Luft, hervorgebracht durch die Wärmeabgabe der Electrolyten nach aussen, verfolgt werden.

Die Widerstandsveränderung des Gitterpaares zeigt, beim Durchleiten eines Stromes durch den Electrolyten, auf eine

viel empfindlichere Art die Temperaturveränderung an oder in der Nähe der Electrode an.

Auf letztere wirken:

1) die nach dem Lenz-Joule'schen Gesetze wirkende Wärmemenge, die im Folgenden als „*Strom- oder Leitungs-wärme*“ bezeichnet werden soll,

2) die an der Grenze von Metall und Flüssigkeit (Peltier) auftretende Wärmemenge, die „*Uebergangswärme*“ genannt werden soll.

Die metallische Electrode, als viel besserer Wärmeleiter als die electrolytische Flüssigkeit, ist das Reservoir, in welches beide Wärmequellen hauptsächlich fließen, und von hier an die Umgebung, den Electrolyten und die Luft, abgegeben werden.

Es war interessant, letzteren Vorgang mit dem Drahtgitter zu verfolgen. Schliesst man den Strom, sodass die Electrode, an der das Gitterpaar sich befindet, Anode wird, so findet eine plötzliche, schnelle Temperaturerhöhung in den ersten 2 Minuten, besonders in den ersten 15—30 Secunden statt, alsdann wird die Temperaturerhöhung allmählich geringer, bis sie nach etwa 10 Minuten eine constante, geringe Zunahme erfährt, d. h. beim Schliessen des Stromes sammelt sich an der Anode, resp. an dem damit verbundenen Gitterpaare plötzlich eine bedeutende Wärmemenge: gleichzeitig tritt aber auch eine Wärmeabgabe an die Umgebung ein, sodass das anfängliche Steigen der Temperatur des Gitterpaares allmählich nachlassen muss, bis nach einiger Zeit ein Gleichgewichtszustand eintritt, nämlich die Wärmezufuhr zur Wärmeabgabe in einem constanten Verhältniss steht.

Schliesst man den Strom so, dass die Electrode, an der das Gitterpaar sich befindet, Kathode wird, so tritt der Ausgleich schneller ein, und bleibt die Temperaturerhöhung unter vorigem Niveau, d. h. die Wärmezufuhr ist in diesem Falle geringer, als im vorigen. Das Verhältniss derselben ist für einige Combinationen aus Tab. 2 zu ersehen.

Tabelle 2.

Combination	Intensität des durch die Electrolyten gehenden Stromes	Gitter an der	Scalentheile in der Beobachtungszeit											
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1. Kupfer in Kupfersulfatlösung	320	Anode	20	18	15	12	8	5	5	5	4	4	3	3
		Kathode	15	12	9	5	4	3	3	3	2	2	2	2
2. Zink in Zinksulfatlösung	285	Anode	25	24	24	23	22	22	20	18	16	15	15	14
		Kathode	20	18	18	15	15	13	13	13	12	11	11	11
3. Cadmium in Cadmiumsulfatlösung	305	Anode	20	20	19	18	16	16	15	13	12	10	10	10
		Kathode	16	15	14	13	13	11	10	8	8	8	7	7
4. Silber in Silbernitratlös.	392	Anode	8	8	7	6	6	5	4	4	4	3	3	2
		Kathode	11	10	10	9	8	8	7	6	6	6	5	4

Die in dieser Tabelle notirten Beobachtungen wurden folgendermassen ausgeführt: Nachdem z. B. für den Versuch 1 die Platinelectrode einen galvanischen Kupferniederschlag (cfr. p. 124) erhalten hatte, wurde um dieselbe das Gitterpaar befestigt und der Strom durch den Electrolyten 3 Minuten lang so geschickt, dass das Gitterpaar an der Anode sich befand. Während der 3 Minuten wurde zwölfmal — immer nach je 15 Secunden — die Scala beobachtet und notirt. Die betreffenden Scalentheile in Tab. 2 sind umgerechnet auf die als Einheit gewählte Intensität des Brückenstromes (0.20 Amp.). Die Intensität des durch den Electrolyten gehenden Stromes ist in Scalentheilen angegeben, und entspricht 1 Scalentheil einer Stromstärke = $216 \cdot 10^{-5}$ Amp. Nachdem kurze Zeit, etwa 10 Minuten, der Strom geöffnet war, und an dem Gitterpaar eine merkliche Widerstandsveränderung nicht mehr eintrat, wurde der Strom in entgegengesetzter Richtung durch den Electrolyten geschickt, sodass also das Gitterpaar sich jetzt an der Kathode befand. Auch jetzt wurde in 3 Minuten zwölfmal, wie vorhin, die Scala beobachtet. Gleiches geschah bei den Versuchen 2 und 3. Bei Silber in Silbernitrat waren drei gleich grosse Electroden aus chemisch reinem Silberblech von der Dicke 0,4 mm benutzt, sonst ebenso beobachtet.

Da es das Ziel dieser Arbeit ist, bei Strömen im Electrolyten die Wärmemenge an der Grenze Metall-Flüssigkeit näher kennen zu lernen, d. h. ihr Auftreten mehr als ihre

späteren Wirkungen zu verfolgen, so lag es nahe, nur den ersten Verlauf der Temperaturerhöhung zu berücksichtigen, indem hier von einem merklichen Wärmeverlust abgesehen werden konnte. Es wurden daher meistens, wenn nichts anderes bemerkt ist, die Versuche so angestellt, dass 10 Minuten hintereinander der Strom so durch den Electrolyten geschickt wurde, dass abwechselnd — von Minute zu Minute — die Electrode, an der das Gitterpaar sich befand, Anode, resp. Kathode wurde. In jeder Minute wurden vier Ablesungen in Intervallen von je 15 Secunden gemacht.

Es sei noch bemerkt, dass bei allen Versuchen, wo nichts angegeben, dieselbe Electrode aus Platinblech zur Anwendung kam. Ihr Gewicht war 4,05 g. Auf derselben wurde vor dem Versuche aus der betreffenden Salzlösung ein galvanischer Niederschlag gemacht, der bei den einzelnen Versuchen nie mehr als 4 Proc. des Gewichtes der Electrode betrug. Diese Maassregel geschah mit Rücksicht darauf, dass behufs event. Umrechnung der Temperaturerhöhung auf relative Wärmemengen die Gleichartigkeit des Apparates nothwendig erschien, und ganz gleiche Electroden aus verschiedenen Metallen schwer herzustellen sind, ausserdem deren spezifische Wärme hätte in Rücksicht gezogen werden müssen.

III. Allgemeine Resultate.

Mit einer unten näher erörterten Ausnahme, nämlich dem Silber in salpetersaurer Silberlösung wurde bei allen Versuchen beim Schliessen des Stromes an der Anode eine Erwärmung constatirt. Auch an der Kathode war beim Schliessen des Stromes eine Erwärmung nachgewiesen, doch war diese stets geringer als die an der Anode. (cf. Tab. 2.)

Bei der Versuchsanordnung (oben), wonach nach jeder Minute der Strom umgekehrt wurde, also das Gitterpaar von Minute zu Minute abwechselnd an der Anode, resp. Kathode sich befand, wurde durch Beobachten der Scala constatirt, dass — ausser bei Silber in Silbernitrat — das Gitterpaar an der Anode eine Erwärmung, an der Kathode eine Abkühlung erlitt. Drückt man die Erwärmung, wie Abkühlung durch die beobachteten Scalentheile aus und trägt man sie als Ordinaten über eine Abscissenaxe, die die Zeit

darstellt, auf, so bekommt man ein graphisches Bild des Verlaufs der Temperaturveränderungen. Ein Grösserwerden der Ordinate, oder was dasselbe ist, ein Aufsteigen der Curve zeigt eine Temperaturzunahme, dagegen ein Absteigen der Curve eine Temperaturabnahme an.

Es wurden unter Variation der Stromstärke und der Concentration des Electrolyten Versuche angestellt mit:

Cadmium in Cadmiumsulfatlösung,
Zink in Zinksulfatlösung,
Kupfer in Kupfersulfatlösung,
Nickel in Nickelsulfatlösung,
Platin in verdünnter Schwefelsäure,
Platin in verdünnter Salpetersäure,
Platin in Kochsalzlösung,
Platin in Kaliumsulfatlösung,
Platin in Bromkaliumlösung,
Platin in Jodkaliumlösung und
Silber in Silbernitratlösung.

Um den Verlauf der Erwärmung und Abkühlung zu überschauen und bei den einzelnen Versuchen miteinander zu vergleichen, sind dieselben in Tabellen zusammengestellt und in Curven verzeichnet worden. Tabelle III enthält einige dieser Werthe.¹⁾ In derselben sind in der Columnne „Stromstärke“ die Scalentheile angegeben, wodurch die Intensität des electrolytischen Stromes gemessen ist (cf. p. 123), in der Columnne „Thermometer“ bezeichnen die Zahlen die an den Thermometern zu Anfang und zu Ende jedes Versuchs (Dauer: 10 Minuten) abgelesenen Temperaturen, und zwar misst Thermometer I die Temperatur der Umgebung des Kastens, Thermometer II die in dem Electrolyten in der Mitte zwischen zwei Electroden. Die Zahlen in der Columnne „z beobachtet“ geben die Grösse der Ordinaten am Schlusse der zehnten Minute an. Diese Grösse *z* scheint bei oberflächlicher Betrachtung und Vergleichung der einzelnen Curven keinem Gesetze zu folgen; denn bei derselben Combination, z. B. Cadmium in Cadmiumsulfatlösung oder Kupfer

1) Die der Tab. III entsprechenden Curven sind der Dissertation beigelegt.

Tabelle 3.

Nr.	Combination	Strom- stärke	Thermo- meter I	Thermo- meter II	z beob.	z ber.
1	Cadmium in 5 pro- centig. Cadmium- sulfatlösung	264	23—23	23,1—23,4	160	157
		147	23,3—23,1	23,3—23,4	80	52
		78	24,1—23,8	23,7—23,5	— 85	—105
2	Kupfer in 5 procen- tiger Kupfersul- fatlösung	295	22—22,3	23,2—23,5	118	157
		225	22,3—22,2	23,5—23,5	— 20	0
		100	22,1—22	23,4—23,3	— 65	— 52
3	Platin in 5 procent. Schwefelsäure	341	24,1—24,2	26—25,7	—160	—157
		318	24—24,1	25,1—24,9	— 90	—105
4	Nickel in 10 proc. Nickelsulfatlös.	268	21,6—21,7	20,1—20,6	205	262
		137	20,9—20,9	20,8—20,9	10	52
5	Nickel in 2½ proc. Nickelsulfatlös.	151	22,4—22,4	22,2—22,5	130	157
		94	22,5—22,4	21,9—22	55	52
6	Platin in 5 procent. Kaliumsulfatlös.	305	22,5—22,6	22,3—22,6	205	157
		178	22,6—22,6	22—22,1	34	52
7	Platin in 5 procent. Jodkaliumlösung	305	20,7—20,8	21—21,3	142	157
		180	20,8—20,8	21,4—21,4	— 25	0
8	Silber in 2½ procent. Silbernitratlösung	430	19,8—20,2	20,3—20,8	250	262
		230	19,5—19,6	20—20,1	60	52

in Kupfersulfatlösung etc., nimmt z scheinbar willkürliche, positive oder negative Werthe an; und doch steht z , wenn man die Aenderung des Thermometers II während jedes Versuches berücksichtigt, in engstem Zusammenhange mit den Temperaturveränderungen, die während des Versuches im Inneren des Electrolyten vor sich gehen. Beachtet man, dass das in der Mitte zwischen zwei Electroden aufgestellte Thermometer II die Temperaturveränderung angibt, die vom Anfang bis zum Ende des Versuchs der Electrolyt an dieser Stelle erfahren hat, und dass das Gitterpaar als guter Wärmeleiter an der Temperaturveränderung des Electrolyten theilnimmt, so ist klar, dass ausser den localen Veränderungen, denen das Gitterpaar an der Electrode beim Stromwechsel unterworfen ist, auch die Temperaturveränderung des Electrolyten am Gitterpaar zum Ausdruck gekommen ist. Die Temperaturzu- oder abnahme des Thermometers II ist also auch für das Gitterpaar in Anrechnung zu bringen. In diesem Sinne ist — unter Berücksichtigung, dass (p. 121) 527 Scaletheile 1° Cels. entsprechen — die letzte Columnne der

Tab. 3 berechnet, und man sieht, dass bei den einzelnen Versuchen die beobachteten und die berechneten Werthe von z sehr gut mit einander stimmen.¹⁾

Bringt man also die Temperaturveränderung des Electrolyten in Abzug bei der Temperaturveränderung des Gitterpaares, so ergibt sich, dass *die Endordinate sämmtlicher Curven gleich Null ist, oder, anders ausgedrückt:*

Leitet man einen Strom nach einander gleiche Zeiten in der einen und anderen Richtung zu der Electrode, so ist die Summe der entwickelten localen Wärmemengen gleich Null, oder es ist die Erwärmung an der Anode ebenso gross, wie die Abkühlung an der Kathode.

Ein anderer Punkt von grosser Wichtigkeit fällt bei Betrachtung der Curven auf, d. i. der Verlauf der Temperaturerhöhung während einer Minute (Anode) und der darauf folgende Verlauf der Temperaturabnahme bei umgekehrter Stromesrichtung (Kathode). Innerhalb derselben Combination, z. B.

1. Cadmium in Cadmiumsulfat- oder 4. Nickel- in Nickelsulfatlösung etc. ist der Verlauf der aufsteigenden Aeste (Anode), sowie der absteigenden Aeste (Kathode) in guter Uebereinstimmung.²⁾ Vergleicht man aber eine Curve der Versuchsreihe 1 mit einer Curve der Reihe 4, so wird man, ausser dem Aufsteigen in der ersten Minute und Absteigen in der zweiten Minute, nichts übereinstimmendes finden. In 1. ist der Verlauf der Erwärmung, wie Abkühlung, ein fast geradliniger, indem beide Temperaturveränderungen im ersten Theile ebenso, wie im letzten Theile der Minute vor sich gehen. In 4. ist die Temperaturerhöhung in den ersten 15 Secunden bedeutend grösser, als in den nachfolgenden gleichen Zeiten; wird nach einer Minute der Strom umgekehrt, so tritt nicht gleich eine Abkühlung ein wie im ersten Falle, sondern zuerst eine rapide Temperaturerhöhung und dann eine schnelle Temperaturabnahme, die allmählich nachlässt. Von einer gleichmässigen, von der Zeit unabhängigen

1) Die geringen Differenzen sind zum Theil dem Umstande zuzuschreiben, dass das Thermometer nur Zehntelgrade abzulesen gestattete.

2) Es wird sich im nächsten Abschnitte zeigen, dass die Abweichungen im Grössenverhältniss abhängig von der Stromintensität sind.

Wärmeentwicklung ist also in 4 nicht mehr die Rede. Noch verwickelter und von 1 abweichender ist die Combination 7. Betrachtet man dagegen die Combinationen:

2. Kupfer in Kupfersulfatlösung und

3. Platin in verdünnter Schwefelsäure, so findet man — abgesehen von dem Herabgehen (im ganzen Verlaufe) der Curven 3, welches nebensächlich ist und p. 126 seine Erklärung gefunden hat — zwischen beiden Combinationen, sowohl in dem Verlaufe des aufsteigenden, wie absteigenden Astes eine grosse Uebereinstimmung.

Wie schon bemerkt, sind die wenigen, beigefügten Curven eine Auswahl aus sämmtlichen, zur Darstellung gebrachten Versuchsreihen, und entschied bei der Wahl hauptsächlich der Gesichtspunkt: Curven zu bringen, welche alle beobachteten Eigenthümlichkeiten im Verlaufe enthalten, und mit welchen die anderen — wie z. B. schon bei 2 und 3, oder bei 5 und 6 zu ersehen ist — in Uebereinstimmung stehen.

Es können vier Typen unterschieden werden:

I. Typus. Dahin gehören: Cadmium in Cadmiumsulfat- und Zink in Zinksulfatlösung. Wie aus den mitgetheilten Curven 1 ersichtlich, ist der Verlauf, sowohl was die Erwärmung an der Anode, resp. Abkühlung an der Kathode im Laufe einer Minute, als auch, was die Wiederkehr des Verlaufes nach mehreren Minuten anbetrifft, ganz normal. Beide Wirkungen, sowohl die Erwärmung, wie Abkühlung, sind constant und von der Zeit unabhängig. Der Verlauf während 4 Minuten kann durch Fig. 3 dargestellt werden.



Fig. 3.

Der aufsteigende Ast über A (Anode) zeigt die gleichmässige Erwärmung, der absteigende Ast über K (Kathode) die gleichmässige Abkühlung an. Die Endordinate α ist ein Maass für die Erwärmung an der Anode nach einer Minute. Die localen Wärmewirkungen heben sich auf und sind, wie aus Tab. 4 und 5 ersichtlich, den Stromstärken proportional;

auch die Art der Concentration übt auf obige Eigenschaften keinen Einfluss aus.

II. Typus. Sowohl die Erwärmung, wie die Abkühlung, ist nicht mehr von der Zeit unabhängig. (Fig. 4.) Bei beiden



Fig. 4.

ist die Wirkung gleich nach Schluss, resp. Umlegen des Stromes intensiver, als später, nimmt allmählich ab und nähert sich zuletzt dem Werthe Null. Ist β der Werth der Temperaturerhöhung nach 15 Secunden, so ist $\beta > \alpha/4$. Aehnliches ist bei der Abkühlung an der Kathode bemerkbar. Nach Aenderung der Stromesrichtung fällt die Temperatur schnell, später langsamer. Hierher gehören:

Kupfer in Kupfersulfatlösung und
Platin in verdünnter Schwefelsäure.

III. Typus. Das Verhalten der Anode ist ähnlich, wie in Typus II. Beim Schliessen des Stromes ist der Ausschlag noch intensiver (Fig. 5); das Verhältniss β/α ist noch grösser, als im vorigen Falle. Schon am Ende der ersten Minute ist

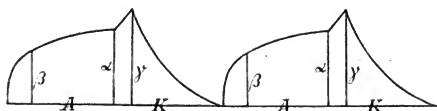


Fig. 5.

die Wärmezufuhr gleich oder sogar in einigen Fällen kleiner, als die Wärmeabgabe. Aendert der Strom die Richtung, so ist nicht, wie früher, sogleich eine Temperaturabnahme bemerkbar, sondern, während die Wärmeentwicklung am Ende der ersten Minute fast still stand, tritt nach Umlegen des Stromes eine schnelle Temperaturerhöhung ein, deren Grösse und Dauer mit der Stromstärke sich ändert. Nach diesem Moment nimmt die Temperatur noch schneller ab, als im vorigen Falle. Diese Erscheinungen wurden beobachtet bei

Nickel in Nickelsulfatlösung,
 Platin in Kochsalzlösung,
 „ „ verdünnter Salpetersäure,
 „ „ Kaliumsulfat und
 „ „ Bromkaliumlösung.

Gegen Ende der Minute wurde an der Anode eine geringe Wärmezufuhr besonders in den Fällen beobachtet, wenn die Stromintensität sehr klein war. So war z. B. für Nickel in Nickelsulfat- oder Platin in Kaliumsulfatlösung an der Anode bei stärkeren Strömen innerhalb der ersten Minute noch stets eine Erwärmung, wenn auch in letzter Zeit eine geringe, bemerkbar, dagegen ging bei schwachen Strömen kurz nach Schliessen des Stromes die Wärmeentwicklung in Wärmeverbrauch über.

IV. Typus. Der Verlauf der Temperaturerhöhung an der Anode ist ein gleichmässiger, und hat am meisten Aehnlichkeit mit dem Typus II. Durch Umlegen der Stromesrichtung tritt jedoch, wie in Fig. 6 ersichtlich, an der Ka-



Fig. 6.

thode, wie im Typus III, eine Wärmeentwicklung erst ein, nachdem ihr einige Secunden eine Wärmeabgabe vorhergegangen ist. Die Dauer der Temperaturerniedrigung und -erhöhung, sowie die Grösse beider (δ und γ) war bei gegebener Stromstärke eine ganz bestimmte. Diese Erscheinung wurde bei Platin in Jodkaliumlösung beobachtet.

In jedem Falle gibt der Verlauf des Curvenastes über der Abscisse A (Anode) die Wärmeentwicklung der Anode an; dieselbe ist im ganzen gleichmässiger, als die an der Kathode beobachtete Wärmeentwicklung, welche durch den über der Abscisse K (Kathode) verlaufenden Curvenast zum Ausdruck gebracht wird.¹⁾ Die Grösse der Ordinaten α , β , γ

1) Man kann von Wärmeentwicklung und Wärmemengen statt von Temperaturveränderung und Temperaturerhöhungen sprechen, da bei der Gleichartigkeit des ganzen Apparates (dieselbe Electrode, dasselbe Gitter-

und δ^1) scheinen besonders geeignet, den Verlauf in jedem Falle zu kennzeichnen. Von allen ist am wichtigsten die Grösse von α , indem diese die Temperaturerhöhung an der Anode oder (p. 127) die Abkühlung an der Kathode angibt.

Bemerkenswerth ist, dass auch in den Versuchen, die nach Typus III und IV verlaufen, die Temperaturabnahme an der Kathode ebenso gross ist, wie die Temperaturzunahme an der Anode.

Es kommt nun darauf an, zu zeigen, wie aus den beobachteten Scalentheilen die Ordinaten α , β , γ und δ bestimmt werden können.

IV. Specielle Resultate.

Die Zahlenwerthe α , β , γ und δ der nachfolgenden Tabellen wurden folgendermassen berechnet:

Bezeichnen a_1 die Scalentheile zu Anfang der Beobachtung, $a_2, a_3, a_4, a_5 \dots a_{n+1}$ die beobachteten Scalentheile am Schlusse der 2, 4, 6, 8 $\dots 2n$ ten Minute (Kathode) und $b_1, b_2, b_3 \dots b_n$ die beobachteten Scalentheile am Schlusse der 1, 2, 3 $\dots (2n-1)$ ten Minute (Anode), so ist, wie aus Fig. 7, welche dem Typus I entspricht, leicht zu sehen ist:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= b_1 - \frac{a_1 + a_2}{2} \\ \alpha_2 &= b_2 - \frac{a_2 + a_3}{2} \\ &\vdots \\ \alpha_n &= b_n - \frac{a_n + a_{n+1}}{2} \end{aligned}$$

$$\alpha = \frac{1}{n} \sum \alpha_n = \frac{1}{n} \sum b_n - \frac{1}{n} \left(\frac{a_1 + a_{n+1}}{2} + a_2 + a_3 + \dots + a_n \right).$$

Ferner, wenn x einen Bruchtheil von zwei Minuten bezeichnet, nach Fig. 8, die dem Typus II entspricht:

paar etc.) die Temperaturerhöhungen den entwickelten Wärmemengen proportional sein müssen. Danach ist α der local entwickelten Wärmemenge proportional.

1) Von den beiden letzten kann natürlich nur bei den Combinationen die Rede sein, wo sie beobachtet worden sind. (Typus III und IV.)

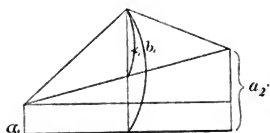


Fig. 7.

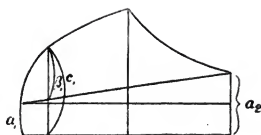


Fig. 8.

$$\begin{aligned}\beta_1 &= c_1 - a_1 - (a_2 - a_1)x \\ \beta_2 &= c_2 - a_2 - (a_3 - a_2)x \\ &\vdots \\ \beta_n &= c_n - a_n - (a_{n+1} - a_n)x\end{aligned}$$

$$\beta = \frac{1}{n} \sum \beta_n = \frac{1}{n} \sum c_n - \frac{1}{n} \sum a_n - \frac{x}{n} (a_{n+1} - a_1).$$

Wenn nichts anderes bemerkt, soll β den Werth nach 15 Sekunden bedeuten, demnach $x = \frac{1}{4}$.

Schliesslich ist $\gamma = \alpha + \varepsilon$, wenn ε die Scalentheile bezeichnet, um welche α noch wächst, nachdem der Strom eine andere Richtung genommen; ebenso $\delta = \alpha - \eta$, wo η die Differenz der Scalentheile angibt, die der plötzlichen, vorübergehenden Wärmeabnahme entspricht.

Die Zeit, wann das Maximum von γ und das Minimum von δ eintrat, also die Abscisse von γ und δ , schien bei bestimmten Stromstärken ganz bestimmt zu sein. Genaue Messungen derselben sind unterblieben, aber in allen Fällen gingen die Veränderungen, die das Auftreten von γ und δ bedingten, innerhalb der ersten 15 Sekunden nach Umkehrung der Stromesrichtung vor sich.

Tabelle 4.

Cadmium in Cadmiumsulfatlösung.

Lösung	i	α	α/i	Mittel
10 %	342	90	0,251	0,250
	227	69	0,250	
	137	34	0,249	
5	264	59	0,223	0,228
	147	34	0,231	
	78	18	0,231	
2 1/2	212	58	0,220	0,218
	106	28	0,215	
	56	12	0,217	

Tabelle 5.
Zink in Zinksulfatlösung.

Lösung	i	α	α/i	Mittel
10 %	245	73	0,298	0,301
	109	33	0,302	
	76	23	0,303	
5	216	62	0,286	0,289
	149	43	0,291	
	93	27	0,291	
2 1/2	225	52	0,231	0,231
	164	37	0,226	
	141	33	0,235	

Die Versuche der Tab. 4 wurden mit Electroden aus Cadmiumblech angestellt. i bedeutet hier, wie in den folgenden Tabellen, die Intensität des durch den Electrolyten gehenden Stromes, ausgedrückt in Scalentheilen (p. 123).

Die Grösse α , das Maass der an der Anode beobachteten Temperaturerhöhung ist den dort entwickelten Wärmemengen proportional.

Die letzte Columnne, das Mittel von α/i , zeigt in guter Uebereinstimmung mit der Theorie, dass die entwickelten *localen Wärmemengen der Stromstärke proportional* sind. Bei geringerer Concentration sind die entwickelten Wärmemengen geringer, wie aus der letzten Columnne hervorgeht.

Die Versuche obiger Tabellen folgen dem Typus I (p. 128).

Tabelle 6.
Kupfer in Kupfersulfatlösung.

Lösung	i	α	α/i	Mittel	β	β/i	Mittel	$4\beta/i$	Mittel
10 %	328	65	0,198	0,194	22	0,067	0,065	0,268	0,257
	245	48	0,191		16	0,066		0,261	
	82	16	0,194		5	0,061		0,244	
5	295	53	0,179	0,180	17	0,059	0,059	0,230	0,234
	225	41	0,182		13	0,058		0,231	
	100	18	0,180		6	0,060		0,240	
2 1/2	285	42	0,147	0,152	13	0,046	0,045	0,182	0,181
	159	25	0,157		7	0,044		0,176	
	65	10	0,153		6	0,046		0,184	

Die Columnne α/i und β/i (im Mittel) der Tabellen 6 und 7 zeigt ebenfalls, dass die *localen Wärmemengen* der

Stromstärke proportional sind und abnehmen bei geringerer Concentration. Die Versuchsreihen beider Tabellen folgen dem Typus II. Die letzte Columnne $4\beta/i$, verglichen mit der Columnne α/i , gibt das Maass an, wie gross die Temperaturerhöhung sein würde, wenn der Verlauf ein geradliniger (Typus I) wäre, in dem Sinne, wie er in den ersten 15 Sekunden ist. Die Abweichung ist bedeutend, besonders bei Platin in Schwefelsäure.

Tabelle 7.

Platin in Schwefelsäure.

Lösung	i	α	α/i	Mittel	β	β/i	Mittel	$4\beta/i$	Mittel
5°	341	85	0,249	0,250	49	0,143	0,145	0,575	0,583
	318	80	0,251		47	0,147		0,591	
5° (ausgekocht)	350	80	0,228	0,212	50	0,143	0,140	0,571	0,562
	347	65	0,196		48	0,138		0,553	

Das Auskochen der Lösung hatte den Zweck, etwaige darin enthaltene Gase zu entfernen.

Tabelle 8.

Nickel in Nickelsulfatlösung.

Lösung	i	α	α/i	Mittel	β	β/i	Mittel	$4\beta/i$	γ	γ/i	Mittel
10 %	285	106	0,372	0,374	60	0,210	0,216	0,856	118	0,421	0,427
	268	84	0,313		57	0,212			94	0,351	
	137	60	0,438		30	0,219			70	0,511	
5	251	105	0,418	0,407	58	0,231	0,228	0,916	120	0,478	0,468
	243	100	0,411		56	0,230			111	0,456	
	102	40	0,392		23	0,225			48	0,470	
2 1/2	151	64	0,423	0,390	40	0,265	0,242	0,970	74	0,490	0,496
	94	35	0,372		20	0,212			43	0,457	
	48	18	0,375		12	0,250			26	0,541	

Tabelle 9.

Platin in Kochsalzlösung

Lösung	i	α	α/i	Mittel	β	β/i	Mittel	$4\beta/i$	γ	γ/i	Mittel
Wasser mit 5 % Kochsalz	435	120	0,276	0,279	72	0,165	0,168	0,676	176	0,400	0,405
	438	124	0,283		76	0,173			180	0,410	
Ausgekochtes Wasser mit 5 % Kochsalz	370	158	0,427	0,430	103	0,278	0,268	1,073	258	0,697	0,703
	360	156	0,433		93	0,258			255	0,708	

Tabelle 10.

Platin in verdünnter Salpetersäure.

Lösung	i	α	α/i	Mittel	β	β/i	Mittel	$4\beta/i$	γ	γ/i	Mittel
5%	410	123	0,300	0,298	67	0,163	0,179	0,720	133	0,324	0,364
	188	56	0,297		37	0,196			76	0,404	

Tabelle 11.

Platin in schwefelsaurem Kalium.

Lösung	i	α	α/i	Mittel	β	β/i	Mittel	$4\beta/i$	γ	γ/i	Mittel
5%	305	135	0,443	0,458	115	0,377	0,415	1,642	151	0,495	0,567
	178	84	0,472		79	0,444			114	0,640	
5 (ausgek.)	259	72	0,277	0,288	46	0,177	0,198	0,792	82	0,316	0,361
	160	48	0,300		35	0,219			65	0,406	

Tabelle 12.

Platin in Bromkaliumlösung.

Lösung	i	α	α/i	Mittel	β	β/i	Mittel	$4\beta/i$	γ	γ/i	Mittel
5%	425	179	0,421	0,343	97	0,228	0,210	0,840	259	0,609	0,615
	338	90	0,268		65	0,192			210	0,621	
5 (ausgek.)	455	248	0,505	0,407	69	0,152	0,166	0,663	413	0,908	
	350	115	0,308		63	0,180			226	0,645	

Die Versuchsreihen der Tabellen 8—12 gehören dem Typus III an. Die Abweichung von 4β und α ist noch bedeutender, wie bei Kupfer in Kupfersulfat und Platin in Schwefelsäure. Ein Vergleich der Columnen γ und α lässt ersehen, dass nach Umlegen des Stromes (Kathode) die schnelle Wärmeentwicklung von der Stromstärke abhängig ist, nämlich mit der Stromstärke wächst. Eine Ausnahme davon macht Platin in schwefelsaurem Kalium und Platin in Bromkaliumlösung. Besonders starke Wärmeentwicklung und nachherige Abkühlung wurde bei Platin in Kochsalzlösung beobachtet.

Die Versuche der Tab. 8 wurden mit drei Electroden aus Nickelblech, 0,45 mm dick, ausgeführt.

Tabelle 13.
Platin in Jodkaliumlösung.

Lösung	i	α	α/i	β	β/i	$4\beta/i$	γ	γ/i	δ	δ/i
5%	275	173	0,629	100	0,363	1,454	171	0,622	154	0,560
	164	35	0,213	9	0,055	0,219	53	0,303	31	0,189
5 (ausgek.)	393	388	0,987	216	0,549	2,198	378	1,114	378	0,962
	305	233	0,764	105	0,344	1,377	211	0,760	211	0,691

Die Abweichung der Werthe von α/i , β/i , γ/i und δ/i ist zu bedeutend, sodass ein Mittel nicht genommen werden konnte. Sie ist wahrscheinlich bedingt durch die starke Zersetzung der Lösung durch den Strom, was an der Färbung der Flüssigkeit (Ausscheidung von Jod) zu erkennen war; auch war die Stromstärke bedeutenden Schwankungen während des Versuches unterworfen. Unverkennbar war bei allen Versuchen der im Typus IV beschriebene (p. 130) Vorgang ausgeprägt.

Tabelle 14.
Silber in Silbernitrat.

Lösung	i	α	α/i	Mittel	β	β/i	Mittel	$4\beta/i$
2 1/2 %	430	-51	-0,118	-0,111	-12	-0,028	-0,025	-0,1
	230	-24	-0,104		-5	-0,022		

Trotz des entgegengesetzten Verhaltens, nämlich einer Abkühlung an der Anode und Erwärmung an der Kathode erschien es nicht nöthig, hierfür einen besonderen Typus einzuführen. Die Erwärmung, wie Abkühlung, hatten einen fast geradlinigen Verlauf (Typus I). Bemerkenswerth ist, dass hier auch das Verhältniss β/α eine entgegengesetzte Erscheinung aufweist: es ist kleiner als $1/4$, also $4\beta/\alpha < 1$.

V. Schlüsse aus den Beobachtungen.

Die an der Anode auftretenden Wärmemengen sind ebenso gross, wie die an der Kathode, mithin bringen die Uebergangswärmen in einem Electrolyten nur locale Temperaturveränderungen hervor, die sich aber innerhalb des Electrolyten aufheben.

Ein Vergleich der Columnne α/i , resp. deren Mittel in den verschiedenen Combinationen lässt ersehen, dass die

Temperaturerhöhung, resp. Wärmemenge der Stromstärke proportional ist.

Die Concentration der Lösung ist insofern von Bedeutung, als die Wärmeentwicklung bei geringerer Concentration geringer ausfällt, doch ist auch hier die Wärmemenge der Stromstärke proportional.

Die Ausnahme, die Nickel in Nickelsulfat macht, ist wohl durch die an der Grenzfläche Metall-Flüssigkeit vorkommende Unregelmässigkeit zu erklären. In stärkeren Lösungen überzog sich das Metall mit einer dunkeln, bis ins schwärzliche gehenden Schicht.

Das vorherige Auskochen des Wassers hatte bei verschiedenen Lösungen verschiedene Wirkungen. Bei Kochsalzlösung, verdünnter Salpetersäure, bei Bromkalium- und Jodkaliumlösung bewirkte es eine grössere Wärmeentwicklung, dagegen eine geringere bei schwefelsaurer Kalilösung und verdünnter Schwefelsäure.

Der umgekehrte, sonst regelmässige Verlauf bei Silber in Silbernitratlösung, d. h. die Temperaturabnahme an der Anode und die Zunahme an der Kathode ist auch von Bouty und Jahn beobachtet, und findet ihre Erklärung darin, dass nach den Messungen Bouty's der Thermostrom in Silbernitratlösung zwischen Silberelectroden in entgegengesetzter Richtung verläuft, wie bei anderen Metallen in ihren Salzlösungen.

Tabelle 15.

Combination	Berech. Calo- rien	Beob. Cal. von Jahn	Dementsprechende			
			α/i	Cal.	$4\beta/i$	Cal.
Zink in Zinksulfat- lösung	-9,57	-2,14	0,301	-9,57	0,301	-9,57
Cadmium in Cad- miumsulfatlösung .	-8,22	+4,29	0,250	-7,94	0,250	-7,94
Kupfer in Kupfer- sulfatlösung	-9,42	-1,40	0,194	-6,16	0,257	-8,17
Silber in Silbernitrat- lösung	+2,27	+7,53	0,111	+3,52	0,10	+3,14

In obiger Zusammenstellung sind in der Columnne „Berechnete Calorien“ die von Jahn¹⁾ auf Grund der von Bouty

1) H. Jahn, Wied. Ann. **34**. p. 784. 1888.

bestimmten thermoelectrischen Kräfte, den vorstehenden Combinationen entsprechenden Calorien aufgeführt, und unter Zugrundelegung oder Gleichsetzung der Werthe von α/i und $4\beta/i$ für Zink gleich $-9,57$ Cal. die anderen Werthe berechnet. Man sieht, dass dieselben mit der ersten Columne in guter Uebereinstimmung stehen, weniger mit den von Jahn durch calorimetrische Messungen beobachteten Calorien.

Die dem Typus III (vgl. vorigen Abschnitt unter γ) bei Umkehrung der Stromesrichtung an der Kathode kurze Zeit andauernde Temperaturerhöhung ist schon von Bouty¹⁾ an vernickelten Thermometern beobachtet und findet hier wegen ihres Auftretens bei Platin in Kochsalzlösung, verdünnter Salpetersäure etc. ihre Erklärung darin, dass eine Anhäufung des Anions stattfindet; dasselbe wird anfänglich verzehrt durch das Kation, wodurch eine plötzliche, kurze Wärmeentwicklung stattfinden muss. Die Grösse derselben scheint, ausser von der Stromstärke, besonders von der Concentration abhängig zu sein.

Obige Versuche wurden von mir in der Zeit vom October 1888 bis August 1889 im hiesigen physikalischen Institute ausgeführt, und fühle ich mich dem Director desselben, Hrn. Prof. Dr. A. Oberbeck, sowohl für die Anregung zu dieser Arbeit, als auch für den freundlichen und wohlmeinenden Rath, den er mir bei meinen Untersuchungen stets hat zu Theil werden lassen, zum wärmsten Danke verpflichtet.

1) Bouty, Journ. de phys. 8. p. 346. 1879.

XI. Die Construction der electrischen Normalwiderstände der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt; von K. Feussner.

(Mittheilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)¹⁾

Bei den electrischen Normalwiderständen sind Urnormale und abgeleitete Normale zu unterscheiden. Die Construction der ersteren soll es möglich machen, ihren Widerstandswerth, welcher zweckmässig nahezu gleich 1 Ohm gewählt wird, durch eine Ausmessung ihrer geometrischen Dimensionen zu bestimmen. Das Ohm ist bekanntlich definirt durch eine Quecksilbersäule von 106 cm Länge und 1 qmm Querschnitt. Dementsprechend dienen als Urnormale des electrischen Widerstandes gerade, mit Quecksilber gefüllte Glasrohre, deren Länge so abgeglichen ist, dass sie möglichst genau 106 cm, dividirt durch den in Quadratmillimeter ausgedrückten mittleren lichten Querschnitt des Rohres, beträgt. Die abgeleiteten Normale sollen die Werthe des electrischen Widerstandes in einer für den praktischen Gebrauch geeigneten Form darstellen. Ihr Werth wird durch Vergleichung mit den Urnormalen bestimmt. Von solchen abgeleiteten Normalwiderständen sind in der Reichsanstalt fortlaufende Reihen, welche nach der einen Seite bis 10000 Ohm ansteigen, nach der anderen bis zu 0,0₃1 Ohm abnehmen, sowohl in der Form von Einzelwiderständen wie von Widerstandssätzen hergestellt worden. Die Einzelwiderstände dienen für diejenigen Fälle, in denen man einen Widerstand von festem Betrage nöthig hat, namentlich als Normale für die Herstellung anderer Widerstände. Sie besitzen den Vorzug, dass der Widerstand der Zuleitungsstücke die Messung am wenigsten beeinflusst. Widerstandssätze sind dagegen überall da erforderlich, wo ein regulirbarer Widerstand verlangt wird. Unter den Einzelwiderständen erfordern diejenigen

1) Aus der Zeitschrift für Instrumentenkunde 1890, Januar, mit besonderer Genehmigung der Redaction.

für kleine Widerstandsbeträge, namentlich in Rücksicht auf ihre Verwendung bei der Messung hoher Stromstärken, grössere Abmessungen als die höheren Widerstände, [sowie

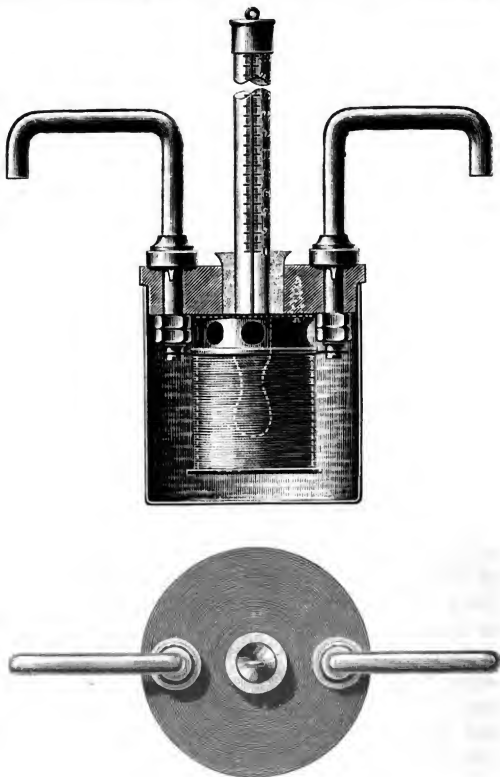


Fig. 1.

zugleich eine Einrichtung für Abführung beträchtlicher Wärmemengen. Die Einzelwiderstände von 0,1 Ohm an aufwärts sind dagegen alle nahezu in denselben Dimensionen gehalten. Zunächst sollen in dem folgenden Aufsatz die Einzelwider-

stände für höhere Beträge beschrieben werden. Die Einzelwiderstände für niedere Beträge, die Normalwiderstandssätze und die Urnormale des electrischen Widerstandes sollen in späteren Mittheilungen behandelt werden.

I. Die Einzelwiderstände für höhere Beträge.

Die in Fig. 1 dargestellte Widerstandsbüchse für 100 Ohm kann als Vertreterin der ganzen Reihe von 0,1 Ohm bis 10000 Ohm dienen. Der Widerstandsdraht besteht bei allen aus Patentnickel¹⁾; er ist auf eine Messingrolle von 40 mm Durchmesser in einer bis höchstens zwei Lagen aufgewickelt. Der Wickelungsraum hat eine Höhe von 50 mm. Ueber demselben bleibt ein Stück von 10 mm Höhe von Wickelung frei. Hier ist ein Kranz von weiten Löchern eingebohrt, welche für freie Circulation des die Büchse ausfüllenden Erdöls dienen. Vor und nach dem Bewickeln wird die Rolle mit Schellacklösung gestrichen und darauf mehrere Stunden lang in einem Trockenschranke auf 130° erhitzt. Die Enden des Drahtes sind mit Silber an Kupferscheibchen gelöthet, welche mit den unteren Enden der kupfernen Zuleitungen verschraubt und verlöthet sind. Die Zuleitungen sind aus 7 mm starkem Kupferdraht gebogen. Ihre Gestalt ist U-förmig, mit einem kurzen und einem langen Schenkel.

Der Widerstand beider Zuleitungen zusammen beträgt etwa 0,0₃1 Ohm. Der lange Schenkel geht durch den Hartgummi- deckel der Büchse hindurch und ist mittelst eines aufgelöthe-

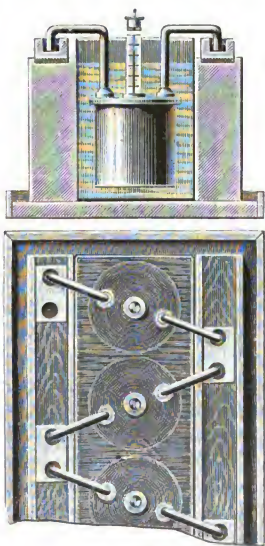


Fig. 2.

1) Zeitschr. f. Instrumentenk. 1889. p. 233.

ten und mit zwei Stellstiften versehenen Flansches und einer Doppelmutter mit demselben fest verschraubt. Mit dem kurzen Schenkel werden bei der Messung die Büchsen in Quecksilbernäpfe von massivem Kupfer eingehängt, wie dies Fig. 2 näher zeigt. Die Büchsen für andere Widerstandswerthe unterscheiden sich von der angeführten hauptsächlich durch die Drahtdimensionen. Dieselben sind aus der folgenden Tabelle zu ersehen.

Soll- werth in Ohm	H a u p t d r a h t			Nebenschluss (bez. Zusatzdraht)		
	Widerstand in Ohm	Durchmess. in 0,001 cm	Länge in cm	Widerstand in Ohm	Durchmess. in 0,001 cm	Länge in cm
0,1	0,101	160	125 × 2 ¹⁾	10	40	394
0,2	0,202	200	186	20	24	286
0,5	0,505	160	311	50	14	235
1	1,01	100	241	100	14	470
2	2,02	100	482	200	10	620
Z u s a t z d r a h t						
5	4,99	70	600	0,01	160	6
10	9,99	50	581	0,01	160	6
20	19,98	50	1162	0,02	160	12
50	49,95	40	1970	0,05	100	12
100	100	24	1430			
200	200	24	2860			
500	500	17	3450			
1000	1000	14	4700			
2000	2000	10	6200			
5000	5000	7	8200			
10000	10000	6	10000			

Die Widerstände sollen möglichst nahe bei 20°, als der gewöhnlichen Temperatur der Beobachtungsräume, ihren Sollwerth erreichen. Bei den neun ersten Widerständen ist die Drahtlänge nicht gross genug, um dieselbe sicher bis auf einige Hunderttausendstel richtig abgleichen und anlöthen zu können. Darum wird bei den fünf ersten der Widerstand des Hauptdrahtes um 0,01 grösser als sein Sollwerth gemacht und ein Nebenschluss von dem hundertfachen Betrage des Sollwerthes angelegt. Eine Längenänderung des Nebenschlusses um 4 bis 5 mm ändert nun den Gesamtwiderstand nur um ein Hunderttausendstel. Bei den Widerstandsbüchsen von 5 bis 50 Ohm würde man einen sehr feinen und langen Nebenschlussdraht nöthig haben, wenn man in derselben Weise

1) Es sind 2 Drähte von 125 cm Länge parallel geschaltet.

verfahren wollte. Man kann, um dies zu vermeiden, den Nebenschluss entweder an einen kleinen Theil des Hauptdrahtes anlegen oder auch das eine Ende des Hauptdrahtes durch ein Zusatzstück dickeren Drahtes verlängern. An dem dünnen Ende wird dann die vorläufige, an dem dicken die letzte Abgleichung vorgenommen.

Der Widerstand der Zuleitungen ist so gering, dass seine Aenderung mit der Temperatur und die Unterschiede, welche durch tieferes oder flacheres Eintauchen der kurzen Schenkel in das Quecksilber herbeigeführt werden können, bei allen grösseren Widerständen bis zu 1 Ohm einschliesslich jedenfalls zu vernachlässigen sind. Bei feinen Messungen der kleineren Widerstände könnten diese Unterschiede merklich werden. Darum werden bei ihnen die Zuleitungen 10 mm stark genommen, und 10 mm vom Ende des kurzen Schenkels wird eine Marke angebracht, welche die richtige Höhe des Quecksilbers in den Näpfchen bezeichnen soll. Die Widerstandsbüchsen für 1000 bis 10000 Ohm werden ausser mit Quecksilbercontacten auch mit Schraubenklemmen ausgeführt.

Die Löthungen an den Widerstandsdrähten werden ausnahmslos mit Silberloth hergestellt, und zwar werden die Drähte stumpf gegen einander oder gegen die zur Verbindung mit den Zuleitungen dienenden Kupferscheibchen gelöthet, mit Vermeidung eines Ueberschusses von Silber. Dieses Verfahren ist nicht allein sehr zweckmässig, um genau abgemessene Drahtlängen richtig einlöthen zu können, es ist auch erforderlich, um eine nachträgliche Aenderung des Widerstandes an den Löthstellen auszuschliessen. Alle Nickellegirungen lassen sich etwas schwer verzinnen, namentlich wenn man die Benutzung von Löthwasser ausschliesst, was bei diesen Apparaten selbstverständlich der Fall sein muss. Aus diesem Grunde vermuthlich kommt es auch bei sorgfältig hergestellten und glatt geflossenen Löthungen häufig vor, dass das Zinn nachträglich um den Draht herum feine Risse bekommt und der Widerstand infolge dessen merklich wächst. Bei Silberlöthungen sind derartige Unregelmässigkeiten ausgeschlossen.

Ein noch erheblicher Grund für eine Veränderlichkeit

der Widerstände lag seither in dem Material selber, solange man die zinkhaltigen Nickelkupferlegirungen, Neusilber und Nickelin, benutzte. Untersuchungen der Reichsanstalt über das Material für Messwiderstände, welche diesen Uebelstand beseitigen sollten, sind bereits in der Zeitschrift für Instrumentenkunde (1889 p. 233) kurz mitgetheilt worden. Nach denselben wird durch Verwendung von Patentnickel an Stelle der früher benutzten Materialien jene Veränderlichkeit, wie es scheint, ganz beseitigt. Das Patentnickel ist die zinkfreie Nickelkupferlegirung, welche auch zu den Reichsnickelmünzen dient (75 Proc. Cu, 25 Proc. Ni).¹⁾

In der angeführten Mittheilung waren auch bereits einige Angaben über das von uns untersuchte Mangankupfer und Nickelmangankupfer enthalten. Die Fortsetzung der Untersuchungen hat die Erwartung bestärkt, dass diese Legirungen ein vorzügliches Material für Messwiderstände abgeben werden. Die Beständigkeit des Widerstandes scheint der des Patentnickels gleichzukommen; dabei erreicht die Aenderung des Widerstandes mit der Temperatur innerhalb der gewöhnlichen Temperaturgrenzen noch nicht den zehnten Theil derjenigen bei den sonst benutzten Widerstandsdrähten. Die erste grössere Partie von Mangankupferdrähten ist augenblicklich in Arbeit begriffen, und es ist Hoffnung vorhanden, dass man bald das Patentnickel bei den Normalwiderständen durch Mangankupfer ersetzen kann. Dadurch würde ein weiter Fortschritt in der Verfeinerung der Widerstandsmessungen erreicht sein. Gegenwärtig ist die genaue und sichere Ermittlung der Temperatur des Drahtes unter den bei der Widerstandsvergleichung erforderlichen Bestimmungen die schwierigste. Um den Widerstand bis auf ein Hunderttausendstel seines Betrages angeben zu können, muss man bei Patentnickel die Temperatur wenigstens bis auf 0,05° bestimmen. Durch den Messstrom wird in dem Draht Wärme

1) Die Bezeichnung „Patentnickel“, welche die Herren Basse und Selve in Altena diesem Material gegeben haben, bezieht sich auf das Herstellungsverfahren, welches dieser Firma patentirt ist. Nach demselben wird durch einen Zusatz von etwa 0,3 Proc. Mangan zu den Erzen bei dem Schmelzen eine Reduction der in dem Metalle gelösten Oxyde herbeigeführt und das Material dadurch schmiedbar gemacht.

erzeugt; weshalb man darauf bedacht sein muss, zwischen dem Draht und dem Thermometer einen möglichst guten Wärmeausgleich stattfinden zu lassen. Die Drähte für Messwiderstände werden daher bei der Reichsanstalt immer auf weite Messingrollen in nur einer bis zwei Lagen aufgewickelt. Bei allen feinen Messungen werden die Widerstandsrollen sammt einem in zwanzigstel Grade getheilten Thermometer in eine isolirende, leicht bewegliche Flüssigkeit eingesenkt, welche den Temperatúrausgleich zwischen Draht und Thermometer vermittelt und die entwickelte Wärme dem Drahte schnell entzieht. Die Erwärmung des Drahtes war unter diesen Umständen bei von uns angestellten Versuchen ein Fünftel bis ein Sechstel von derjenigen, welche eine entsprechende Rolle eines Widerstandssatzes der gewöhnlichen Form zeigte. Als Flüssigkeit wird am zweckmässigsten gutes, säurefreies Erdöl genommen. Fig. 2 (p. 141) zeigt die Form des Bades und die Aufhängung von mehreren Büchsen in demselben zum Zwecke der Widerstandsvergleichung. Die Zuleitungen lässt man noch etwa 3 cm lang in das Oel eintauchen, damit nicht etwa die von der Temperatur des Bades in der Regel etwas abweichende Lufttemperatur auf den Widerstandsdraht einwirken könne. Für Bewegung der Flüssigkeit wird in der Weise gesorgt, dass ein Gebläse fortwährend durch eine neben dem Thermometer in die Büchse eingeführte Glasröhre Luft einbläst.

Sobald geeignete Legirungen von Mangankupfer für die Widerstandsdrähte zur Verwendung kommen, ist zwar für Erlangung einer Genauigkeit der Widerstandsmessung bis auf ein Hunderttausendstel die Temperaturbestimmung bis auf einen halben Grad ausreichend, doch wird man gut thun, auch dann noch das Oelbad und die vorstehend beschriebene Form der Widerstandsbüchsen beizubehalten, damit man mit stärkerem Messstrom arbeiten kann und mit einer geringeren Empfindlichkeit des Galvanometers auskommt.

Physikal.-Techn. Reichsanstalt zu Charlottenburg,
im December 1889.

XII. Zur Theorie der Flüssigkeitsreibung; von O. Tumlirz.

Bezeichnen u, v, w die Componenten der Geschwindigkeit eines Flüssigkeitstheilchens in den Richtungen x, y, z eines rechtwinkligen Coordinatensystems und setzen wir:

$$(1) \quad \frac{\partial v}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial y} = 2\xi, \quad \frac{\partial w}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial z} = 2\eta, \quad \frac{\partial u}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial x} = 2\zeta,$$

so bedeuten ξ, η, ζ , wie Hr. H. v. Helmholtz gezeigt hat¹⁾, nichts anderes, als die Winkelgeschwindigkeiten, mit welchen sich ein Flüssigkeitselement um drei durch seinen Schwerpunkt gehende, zu x, y, z parallele Axen dreht. Hr. Stefan hat zuerst von diesen Winkelgeschwindigkeiten in der Theorie der Flüssigkeitsreibung Gebrauch gemacht²⁾ und in Bezug auf incompressible Flüssigkeiten für die Componenten der durch die Reibung hervorgerufenen und das Massenelement $\rho \, dx \, dy \, dz$ angreifenden Kraft die Ausdrücke:

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} 2\mu \left(\frac{\partial \zeta}{\partial y} - \frac{\partial \eta}{\partial z} \right) dx \, dy \, dz, \quad 2\mu \left(\frac{\partial \xi}{\partial z} - \frac{\partial \zeta}{\partial x} \right) dx \, dy \, dz, \\ \quad \quad \quad 2\mu \left(\frac{\partial \eta}{\partial x} - \frac{\partial \xi}{\partial y} \right) dx \, dy \, dz \end{array} \right.$$

aufgestellt. Wie man sieht, ist der Einfluss der inneren Reibung in einer tropfbaren Flüssigkeit durch die in derselben stattfindenden Rotationen der einzelnen Flüssigkeitselemente vollständig bestimmt.

Wird eine tropfbare, ursprünglich in Ruhe befindliche Flüssigkeit durch die Wirkung gewisser Kräfte (Massen-, bzw. Oberflächenkräfte) in Bewegung versetzt und hat die Flüssigkeit keine Reibung, dann sind die Winkelgeschwindigkeiten ξ, η, ζ überall gleich Null und es besteht für diese Bewegung ein Geschwindigkeitspotential. Existirt aber eine Reibung, dann treten überall die Winkelgeschwindigkeiten ξ, η, ζ auf, während ein Theil der von jenen Kräften geleisteten Arbeit als Arbeit verschwindet und in Wärme um-

1) H. v. Helmholtz, Crelle's Journ. 55. p. 25—55. 1858.

2) Stefan, Wien. Ber. 46. p. 8, 495. 1862.

gesetzt wird. Es entsteht nun die Frage, ob diese in Wärme umgesetzte Arbeit, wir wollen sie die Reibungsarbeit nennen, zu den Winkelgeschwindigkeiten ξ , η , ζ in einer einfachen Beziehung steht.

Das Massenelement $\rho \, dx \, dy \, dz$ erfährt während der Zeit dt in der Richtung der x, y, z die Verschiebungen:

$$dx = u \, dt, \quad dy = v \, dt, \quad dz = w \, dt.$$

Entsprechend den Ausdrücken (2) ist also die Arbeit der auf dieses Massenelement wirkenden Reibungskraft während der Zeit dt gleich:

$$2\mu \left[\left(\frac{\partial \zeta}{\partial y} - \frac{\partial \eta}{\partial z} \right) u + \left(\frac{\partial \xi}{\partial z} - \frac{\partial \zeta}{\partial x} \right) v + \left(\frac{\partial \eta}{\partial x} - \frac{\partial \xi}{\partial y} \right) w \right] dx \, dy \, dz \, dt.$$

Bilden wir diesen Ausdruck für alle Elemente der in Betracht kommenden Flüssigkeit, so erhalten wir für die in der Zeit dt in dieser Flüssigkeit geleistete Reibungsarbeit:

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} dL = 2\mu \, dt \iiint & \left[\left(\frac{\partial \zeta}{\partial y} - \frac{\partial \eta}{\partial z} \right) u + \left(\frac{\partial \xi}{\partial z} - \frac{\partial \zeta}{\partial x} \right) v \right. \\ & \left. + \left(\frac{\partial \eta}{\partial x} - \frac{\partial \xi}{\partial y} \right) w \right] dx \, dy \, dz. \end{aligned} \right.$$

Da die Grössen u, v, w und ξ, η, ζ in der ganzen Flüssigkeit bei allen in Betracht kommenden Bewegungen sammt ihren Derivirten endlich und stetig sind, so können wir das Integral in der Gl. (3) durch partielle Integration auf die Form:

$$(3_1) \quad \left\{ \begin{aligned} dL = 2\mu \, dt \left\{ \iint \left[(w \, \eta - v \, \zeta) \cos(nx) + (u \, \zeta - w \, \xi) \cos(ny) \right. \right. \\ \left. \left. + (v \, \xi - u \, \eta) \cos(nz) \right] d\omega + \iiint \left[\xi \left(\frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z} \right) \right. \right. \\ \left. \left. + \eta \left(\frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x} \right) + \zeta \left(\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y} \right) \right] dx \, dy \, dz \right\} \end{aligned} \right.$$

bringen, wobei $d\omega$ ein Element der Begrenzung und n die in demselben nach aussen gezogene Normale bedeuten. Das Doppelintegral ist über die ganze Begrenzung, das dreifache Integral über den ganzen von der Flüssigkeit eingenommenen Raum zu erstrecken.

Von der Flüssigkeit wollen wir annehmen, dass sie ins Unendliche reicht und im Endlichen durch feste und in Ruhe befindliche Wände begrenzt ist. Da wir in der Un-

endlichkeit die Grössen u, v, w und ξ, η, ζ immer als unendlich klein von zweiter, bezw. dritter Ordnung ansehen können, so wird das Doppelintegral bloß über die im Endlichen gelegenen Begrenzungsflächen zu erstrecken sein.

Die Gleichung (3_a) kann auf eine weit einfachere Form gebracht werden. Setzen wir nämlich:

$$\begin{aligned} u &= V \cos(Vx), & v &= V \cos(Vy), & w &= V \cos(Vz), \\ \xi &= \sigma \cos(\sigma x), & \eta &= \sigma \cos(\sigma y), & \zeta &= \sigma \cos(\sigma z), \\ \left| \begin{array}{ccc} \cos(nx), & \cos(\sigma x), & \cos(Vx) \\ \cos(ny), & \cos(\sigma y), & \cos(Vy) \\ \cos(nz), & \cos(\sigma z), & \cos(Vz) \end{array} \right| &= \Delta \end{aligned}$$

und nehmen wir Rücksicht auf die Gleichungen (1), so erhalten wir:

$$(4) \quad dL = 2\mu dt \iiint V \sigma \Delta d\omega - 4\mu dt \iiint \sigma^2 dx dy dz.$$

Noch einfacher wird der Ausdruck, wenn die Flüssigkeit die festen Wände, welche sie begrenzen, benetzt. Denn dann ist in allen Punkten der Begrenzung $V=0$ und somit:

$$(4_a) \quad dL = -4\mu dt \iiint \sigma^2 dx dy dz.$$

Der Ausdruck rechts ist, wie man sieht, negativ, also dem Wesen nach eine Arbeit, bei welcher der Angriffspunkt der Kraft in einer zu dieser Kraft entgegengesetzten Richtung verschoben wird.

Der Satz von der lebendigen Kraft erhält durch die Gleichung (4_a) einen sehr merkwürdigen Ausdruck. Nennen wir die Arbeit, welche die die Flüssigkeitsbewegung hervorruhenden Massen- und Oberflächenkräfte während der Zeit dt leisten, dW , dann ist:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \iiint V^2 \rho dx dy dz \right) dt = dW + dL, \quad \text{also:}$$

$$(5) \quad \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \iiint V^2 \rho dx dy dz \right) dt + 4\mu \left(\iiint \sigma^2 dx dy dz \right) dt = dW.$$

Hierin bedeuten, wir wollen das nochmals hervorheben, V die lineare und σ die Winkelgeschwindigkeit des Massenelementes $\rho dx dy dz$.

Ist die Bewegung stationär, dann ist die Reibungsarbeit oder die Reibungswärme eine lineare Function der Zeit.

Prag, 1. März 1890.

**XIII. Ueber eine mögliche, aus den Joule-Thomson'schen Abkühlungsversuchen herzuleitende Form der Zustandsgleichung für Gase;
von N. Schiller.**

Die von Bouty vor kurzem ausgeführten Berechnungen in Bezug auf die innere Arbeit der Gase¹⁾ veranlassen mich, einige Folgerungen aus den bekannten Joule-Thomson'schen Abkühlungsversuchen²⁾ etwas eingehender in Betracht zu ziehen.

Man stelle sich eine Gewichtseinheit des Gases vor, welche aus dem Raume, wo dieselbe unter gewissen Zustandsbedingungen sich befindet, durch eine Oeffnung in einen anderen Raum und somit zu anderen Zustandsbedingungen übergeht. Man bezeichne die Grössen, welche den Zustand des Gases diesseits der Oeffnung charakterisiren, folgendermassen:

das Volumen mit v , den Druck mit p ,
die innere Energie mit U ,
die Energie der sichtbaren Bewegung mit T .

Aehnlicherweise seien v' , p' , U' , T' diejenigen Grössen, welche entsprechend auf den Zustand des Gases jenseits der Oeffnung sich beziehen, wohin die Ausströmung vor sich geht. Es sei Q die gesammte Wärmemenge, welche von der betrachteten Gewichtseinheit während der Ausströmung empfangen und abgegeben wird. Dann hat man die bekannte Beziehung:

$$\frac{Q}{A} = p'v' - pv + U' - U + T' - T,$$

wobei A das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit bezeichnet.

Bei den Versuchen von Joule und Thomson strömte das Gas durch die mit porösen Substanzen zugestopfte Oeff-

1) Bouty, Journ. de phys. (2) 8. p. 20. 1889; Beibl. 13. p. 471. 1889.

2) Joule's scientific papers 2. p. 216—362.

nung mit einer so geringen Geschwindigkeit hindurch, dass man den Werth von $T' - T$ in der obigen Gleichung vernachlässigen dürfte; ausserdem wurde dem ausströmenden Gase dabei keine Wärme ab- oder zugeführt. Dementsprechend erhält man also:

$$p'v' - pv + U' - U = 0,$$

oder für den Fall, wo die beiden betrachteten Zustände des Gases nur unendlich wenig sich voneinander unterscheiden:

$$(1) \quad d(pv) + dU = 0.$$

Wählt man nun p und θ als unabhängige Variablen, wobei θ die Temperatur des Gases, vom absoluten Nullpunkt gerechnet und nach der absoluten Scala abgemessen, bezeichnet, so erhält man:

$$(2) \quad \left(p \frac{\partial v}{\partial p} + v + \frac{\partial U}{\partial p} \right) dp + \left(p \frac{\partial v}{\partial \theta} + \frac{\partial U}{\partial \theta} \right) d\theta = 0.$$

Es bestehen aber bekanntlich folgende Gleichungen:

$$(3) \quad A \frac{\partial U}{\partial p} = h - A p \frac{\partial v}{\partial p}, \quad A \frac{\partial U}{\partial \theta} = C - A p \frac{\partial v}{\partial \theta},$$

wobei C die Wärmecapacität beim constanten Druck und h die latente Wärme der Druckänderung bezeichnen; ausserdem gelten für die Functionen C und h die Gleichungen:

$$(4) \quad \frac{\partial C}{\partial p} - \frac{\partial h}{\partial \theta} = A \frac{\partial v}{\partial \theta}, \quad h = - A \theta \frac{\partial v}{\partial \theta}.$$

Berücksichtigt man nun die Gleichungen (3), so erhält man aus (2):

$$(5) \quad (Av + h) dp + Cd\theta = 0.$$

Die Versuche von Joule und Thomson führten bekanntlich zur folgenden Beziehung zwischen den dabei stattfindenden Druck- und Temperaturänderungen dp und $d\theta$ (wobei dp als negativ zu betrachten ist):

$$d\theta = \frac{n}{\theta^2} dp;$$

die Grösse von n ergab sich für alle untersuchten Gase, Wasserstoff ausgenommen, als positiv. Führt man die erwähnte Beziehung in die Gl. (5) ein, so erhält man:

$$(6) \quad Av + h + C \frac{n}{\theta^2} = 0,$$

oder indem man die Gl. (6) nach θ differenzirt und die erste von den Gl. (4) in Betracht zieht:

$$(7) \quad \frac{\partial C}{\partial p} + \frac{n}{\theta^2} \frac{\partial C}{\partial \theta} - \frac{2n}{\theta^2} C = 0,$$

woraus, nachdem man die Integration ausführt:

$$(8) \quad C = \theta^2 F(\theta^3 - 3np)$$

sich ergibt, wobei F eine willkürliche Function bezeichnet:

Eliminirt man andererseits h aus der Gl. (6) mit Hülfe der zweiten von den Gl. (4), so erhält man:

$$(9) \quad A \theta \frac{\partial v}{\partial \theta} - A v = C \frac{n}{\theta^2},$$

woraus folgt:

$$(10) \quad v = \theta \left(\int \frac{C}{A} \frac{n}{\theta^2} d\theta + f(p) \right),$$

wobei $f(p)$ eine neue willkürliche Function bezeichnet und C aus der Gl. (8) zu substituiren ist.

Was nun die wirklich beobachtete Abhängigkeit der Function C von der Temperatur betrifft, so kommt dieselbe gewöhnlich auf die Weise vor, dass man nur das Vorhandensein solcher auf die Temperatur sich beziehenden Glieder vermuthen könnte, welche etwa von der Ordnung der bei den Beobachtungen angebrachten Correctionen sein müssten. Daher dürfte man wohl zur folgenden Voraussetzung in Bezug auf die wahrscheinlichste Form der Function F kommen:

$$(11) \quad F = B(\theta^3 - 3np)^{-\frac{2}{3}},$$

wobei B eine Constante sei. Indem man weiter nur die ersten Potenzen der kleinen Grösse n beibehält, kommt man zum folgenden Ausdruck für die Function C :

$$C = B \left(1 + \frac{2n}{\theta^3} p \right).$$

Die Constante B lässt sich ermitteln, wenn man für einen gewissen Druck p_0 und eine gewisse Temperatur θ_0 , den Werth von C , welcher mit C_0 zu bezeichnen sei, aus den Beobachtungen bestimmt; dann hat man:

$$(12) \quad C = C_0 \left[1 + 2n \left(\frac{p}{\theta^3} - \frac{p_0}{\theta_0^3} \right) \right].$$

Führt man den gefundenen Ausdruck (12) in die Gl. (10) ein und behält man nur die ersten Potenzen von n bei, so findet man:

$$v = -\frac{1}{3} \frac{C_0}{A} \frac{n}{\theta^2} + \theta f(p).$$

Zieht man nun weiter in Betracht, dass die zu ermittelnde Zustandsgleichung jedenfalls als eine Annäherung zum Boyle'schen Gesetz sich ergeben müsste, und setzt man deshalb:

$$f(p) = \frac{R}{p},$$

so erhält man schliesslich:

$$(13) \quad v = \frac{R\theta}{p} - \frac{n C_0}{3 A \theta^2}.$$

Die von Clausius aufgestellte Zustandsgleichung für Gase hat bekanntlich die Form:

$$(14) \quad \left(p + \frac{b}{\theta(v + \beta)^2} \right) (v - \alpha) = R\theta,$$

wobei b, β, α die Grössen von der Ordnung der Correctionen sind. Vernachlässigt man die zweiten und höheren Potenzen von den erwähnten Grössen, so gelangt man zu einfacheren Formen von der Clausius'schen Gleichung:

$$(15) \quad v = \frac{R\theta}{p} - \frac{C}{R\theta^2} + \alpha$$

oder:

$$(16) \quad p = \frac{R\theta}{v} - \frac{b}{\theta v^2} + \frac{R\theta}{v^2} \alpha,$$

wo β gar nicht vorkommt. Vergleicht man die Gleichungen (13) und (15) miteinander, so ersieht man, dass die beiden durch das Glied α , welches von den Dimensionen der Gas-theilchen abhängt, sich von einander unterscheiden; dagegen sind die Glieder, welche von den Capillarkräften herrühren, in den beiden Gleichungen von derselben Form.

Die Ergebnisse der Joule-Thomson'schen Versuche führen zu einer noch grössern Uebereinstimmung mit der Clau-

siaus'schen Gleichung, wenn man die willkürliche Function $f(p)$ auf die Weise wählt, dass:

$$f(p) = \frac{R}{p} + \gamma$$

sei, wo R und γ Constanten bezeichnen. In diesem Falle nimmt die Gl. (13) die Form an:

$$(13') \quad v = \frac{R\theta}{p} - \frac{n C_0}{3 A \theta^2} + \gamma \theta,$$

welche von der Clausius'schen Gleichung nur dadurch sich unterscheidet, dass das Glied α der letzteren von $\gamma \theta$ ersetzt wird.

Was nun die Gleichung von van der Waals:

$$\left(p + \frac{b}{v^2}\right)(v - \alpha) = R\theta$$

betrifft, so ersieht man, indem man derselben einfachere Formen:

$$v = \frac{R\theta}{p} - \frac{b}{R\theta} + \alpha,$$

oder:

$$p = \frac{R\theta}{v} - \frac{b}{v} + \frac{R\theta}{v^2} \alpha$$

gibt, dass sie eine grössere Abweichung von der Gl. (13) oder (13') bietet, als die Clausius'sche.

Wollte man nun auf Grund der Clausius'schen Gleichung die Abkühlung ermitteln, welche beim Joule-Thomson'schen Process stattfinden sollte, wenn der Zustand des Gases nach der erwähnten Gleichung sich änderte, so hätte man zuerst die Function C aus der Gleichung:

$$(18) \quad \frac{\partial C}{\partial p} = - A \theta \frac{\partial^2 v}{\partial \theta^2}$$

zu finden. Da aber nach der Gl. (15):

$$\frac{\partial^2 v}{\partial \theta^2} = - \frac{6b}{R\theta^4}$$

ist, so gibt die Integration:

$$(19) \quad C = B + \frac{6Ab}{R\theta^3} p,$$

wobei B eine willkürliche Function von θ ist; nimmt man die letztere für eine Constante an und bezeichnet man mit

C_0 den Werth von C für die Argumente p_0 und θ_0 , so erhält man:

$$(20) \quad C = C_0 \left[1 + \frac{6Ab}{C_0 R} \left(\frac{p}{\theta^3} - \frac{p_0}{\theta_0^3} \right) \right].$$

Hierauf folgt die Ermittlung von h , welche aus den Gleichungen (4) und (15) geschieht:

$$(21) \quad \begin{cases} h = -\frac{AR\theta}{p} - \frac{2Ab}{R\theta^2}, \\ \quad = -A(v - \alpha) - \frac{3Ab}{R\theta^2}. \end{cases}$$

Da aber nach der Gl. (5):

$$d\theta = -\frac{Av + h}{C} dp$$

ist, so erhält man schliesslich:

$$(22) \quad d\theta = \frac{A}{C_0} \left(\frac{3b}{R\theta^2} - \alpha \right) dp,$$

was mit den Versuchen von Joule und Thomson nicht völlig übereinstimmt. Gibt man aber der Clausius'schen Gleichung folgende etwas abgeänderte Form:

$$(23) \quad \left(p + \frac{b}{\theta(v + \beta)^2} \right) (v - \gamma\theta) = R\theta,$$

welche bei Beibehaltung nur der ersten Potenzen der Correctionsglieder in die Formen:

$$(24) \quad v = \frac{R\theta}{p} - \frac{b}{R\theta^2} + \gamma\theta \quad \text{und} \quad p = \frac{R\theta}{v} - \frac{b}{\theta v^2} + \frac{R\theta^2}{v^2} \gamma$$

übergeht, so erhält man:

$$(25) \quad h = -Av - \frac{3Ab}{R\theta^2} \quad \text{und somit:}$$

$$(26) \quad d\theta = \frac{A}{C} \frac{3b}{R\theta^2} dp,$$

was vollständig den Joule-Thomson'schen Versuchen entspricht.

Die Untersuchungen, welche E. Natanson im Jahre 1887 unternahm, indem er die Versuche von Joule und Thomson wiederholte¹⁾, liessen den erwähnten Naturforscher

1) E. Natanson, Wied. Ann. 31. p. 502. 1887.

zu dem Schlusse kommen, dass die Abkühlung des Gases beim Joule-Thomson'schen Process nicht nur von der dabei stattfindenden Druckdifferenz, sondern auch vom absoluten Werth des Druckes abhängen sollte. Dementsprechend sollte die Beziehung zwischen $d\theta$ und dp in der Gl. (15) auf folgende Weise dargestellt werden:

$$(27) \quad d\theta = \frac{a + bp}{\theta^2} dp,$$

wobei a und b Constanten bezeichnen.

Die Gl. (7) würde dann die Form annehmen:

$$(28) \quad \frac{\partial C}{\partial p} + \frac{a + bp}{\theta^2} \left(\frac{\partial C}{\partial \theta} - \frac{2C}{\theta} \right) = 0,$$

woraus ein Integral folgen würde:

$$(29) \quad C = \theta^2 F \left[\theta^3 - \frac{3}{2b} (a + bp)^2 \right].$$

Bei denselben Voraussetzungen wie in der Gl. (11), d. h. indem man:

$$F = B \left[\theta^3 - \frac{3}{2b} (a + bp)^2 \right]^{-\frac{2}{3}}$$

setzt, erhält man:

$$C = B \left[1 - \frac{3}{2b\theta^3} (a + bp)^2 \right]^{-\frac{2}{3}}$$

und wegen der Kleinheit des zweiten Gliedes des Binoms:

$$(30) \quad C = B \left[1 + \frac{(a + bp)^2}{b\theta^3} \right].$$

Bezeichnet man ferner mit C_0 den Werth C für die Argumente p_0 und θ_0 , so erhält man:

$$(31) \quad C = C_0 \left[1 + \frac{(a + bp)^2}{b\theta^3} - \frac{(a + bp_0)^2}{b\theta_0^3} \right].$$

Führt man die gefundene Function C in die Gl. (10) ein, indem man dabei die frühere Annäherung beibehält, und setzt man:

$$f(p) = \frac{R}{p} + \gamma,$$

so kommt man zur folgenden auf den Versuchen von E. Natanson begründeten Zustandsgleichung:

$$(32) \quad v = \frac{R\theta}{p} - \frac{(a + bp)C_0}{3A\theta^2} + \gamma\theta.$$

Die Abänderung, welche in die Clausius'sche Gleichung einzuführen wäre, um dieselbe in Einklang mit den Versuchen von Natanson zu bringen, würden zur folgenden Form der Zustandsgleichung führen:

$$(33) \quad \left(p + \frac{\lambda + \mu p}{\theta(v + \beta)^2} \right) (v - \gamma\theta) = R\theta,$$

wobei λ , μ , β , γ , R die von der Natur des Gases abhängenden Constanten bezeichnen.

Kiew, Februar 1890.

XIV. *Ein elementarer Beweis des Green'schen Satzes; von P. Molenbroek.*

Seit einiger Zeit macht sich das Bestreben offenbar, die Hauptsätze der Mechanik, deren streng mathematische Formulirung nur mit Hülfe der Analysis möglich ist, auf elementare Weise herzuleiten, obgleich man dabei allerdings die Principien der Differentialrechnung in Anwendung bringt. Auch die Sätze der Potentialtheorie werden gegenwärtig in vielen Lehrbüchern auf dieser Weise behandelt¹⁾, und es gelingt dadurch, die berühmten Sätze, denen jene Theorie ihren Werth verdankt, einem grösseren Kreise zugänglich zu machen. Schon ist der Gauss'sche Satz, auf dieser Weise dargestellt, ziemlich weit verbreitet. Im Folgenden beabsichtige ich eine elementare Herleitung des Green'schen Satzes zu geben; ob dieselbe schon irgendwo veröffentlicht ist, bin ich nicht im Stande gewesen zu finden.

Es sei eine geschlossene Oberfläche in Betracht gezogen; innerhalb des dadurch begrenzten Raumes denken wir electrische Kraftlinien gezeichnet, und zwar so, dass der ganze Raum in sehr dünne Kraftröhren getheilt wird, deren jede einen Theil der Oberfläche mit einem anderen Theile in Verbindung setzt. Vor der Hand wollen wir nur eine einzige dieser Röhren ins Auge fassen, welche von einem Oberflächentheile dO_i nach einem anderen dO_u geht. Die ganze Röhre denken wir durch Ebenen, die normal zu den dortigen Kraftlinien stehen, in kleine Theile zerlegt. Wählen wir irgend einen durch diese Ebenen bei P ent-



standenen Schnitt. Die Grösse der Oberfläche eines Schnittes sei ω , das Potential in einem Punkte desselben sei φ , die (in der Richtung der Kraftlinie) wirksame Kraft

1) Man sehe z. B. Cumming, Theory of electricity.

$$(3) \left\{ \begin{aligned} -\sum K^2 d\tau &= -K_i \omega_i \varphi_i - \varphi_A (K_A \omega_A - K_i \omega_i) - \varphi_B (K_B \omega_B - K_A \omega_A) - \dots \\ &\dots - \varphi_Z (K_Z \omega_Z - K_Y \omega_Y) + K_Z \omega_Z \varphi_u, \end{aligned} \right.$$

wo das Summenzeichen sich auf alle Volumtheile der Röhre bezieht. Nach dem Gauss'schen Satze, auf den zwischen P und Q gelegenen Raumtheil angewandt, ist jedoch:

$$(4) \quad K_Q \omega_Q - K_P \omega_P = 4\pi \varrho_P d\tau_P,$$

wenn mit ϱ_P die in dem Theile $d\tau_P$ vorhandene Electricitätsmenge pro Volumeneinheit bezeichnet wird. Dieselbe Gleichung mit veränderten Indices ist für jeden zwischen A und Z liegenden Raumtheil gültig. Wenn man den Gauss'schen Satz auf die beiden an den Enden der Röhre liegenden Volumentheile anwendet, so findet man:

$$(5) \quad \text{bei } i: \quad K_A \omega_A + K_i \cos(K_i n_i) \cdot dO_i = 4\pi \varrho_i d\tau_i,$$

$$(6) \quad \text{bei } n: \quad K_u \cos(K_u n_u) \cdot dO_u - K_Z \omega_Z = 4\pi \varrho_Z d\tau_Z.$$

Aus der letzten Gleichung kann man $K_Z \omega_Z$ entwickeln; den erhaltenen Werth und die Werthe, welche aus der Gleichung (4) durch Aenderung der Indices hervorgehen, kann man in (3) einführen. Das Resultat lautet sodann:

$$(7) \left\{ \begin{aligned} \sum K^2 d\tau &= K_i \omega_i \varphi_i + 4\pi (\varphi_A \varrho_i d\tau_i + \varphi_B \varrho_A d\tau_A + \dots \\ &+ \varphi_Q \varrho_P d\tau_P + \dots + \varphi_u \varrho_Z d\tau_Z) - K_u \cos(K_u n_u) \varphi_u dO_u. \end{aligned} \right.$$

In jedem Gliede des in Klammern stehenden Ausdruckes, z. B. in $\varphi_Q \varrho_P d\tau_P$, kann man φ_Q , d. h. das Potential in einem Punkte des Durchschnittes bei Q , ersetzen durch das Potential in einem Punkte des Volumentheiles $d\tau_P$; dieses Potential sei im Folgenden mit φ_P bezeichnet; es wird sodann der ganze zwischen den Klammern stehende Ausdruck $= \sum \varphi \varrho d\tau$. Beachtet man noch die Gleichung (2), so geht (7) über in:

$$\begin{aligned} \sum K^2 d\tau &= -K_i \cos(K_i n_i) \varphi_i dO_i - K_u \cos(K_u n_u) \varphi_u dO_u \\ &\quad + 4\pi \sum \varphi \varrho d\tau. \end{aligned}$$

Die Summenzeichen beziehen sich hier auf alle Volumentheile der einzigen in Betracht gekommenen Röhre. Es erscheinen in dieser Gleichung die beiden von dieser Röhre aus der Oberfläche geschnittenen Theile. Wendet man dasselbe Verfahren auf jede der Kraftröhren an und addirt schliess-

lich die erhaltenen Resultate, so findet man, dass alle Theile der Oberfläche in der Endgleichung auftreten. Dieselbe lautet:

$$\Sigma K^2 d\tau = - S. K \cos(Kn) \varphi dO + 4\pi \Sigma \varphi \rho d\tau,$$

und wenn man statt $K \cos(Kn)$ das Zeichen K_n einführt, welches die zur Oberfläche normalen Kraftcomponenten bedeutet (in der Richtung nach Aussen positiv gerechnet), so vereinfacht die Gleichung sich zu:

$$\Sigma K^2 d\tau = - S. K_n \varphi dO + 4\pi \Sigma \varphi \rho d\tau,$$

wo die beiden Σ über alle von der Oberfläche umschlossenen Raumtheile sich erstrecken, S dagegen auf alle Theile der Oberfläche sich bezieht. Die erhaltene Gleichung spricht den Green'schen Satz aus.

Amersfort, im März 1890.

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XL.

*1. Ueber die Einwirkung chemischer
und electrischer Processe auf den Dampfstrahl
und über die Dissociation der Gase, insbesondere
des Sauerstoffs;
von Robert von Helmholtz †
und Franz Richarz.*

Vorwort.

Im October 1887 veröffentlichte Robert v. Helmholtz in diesen Annalen seine „Versuche mit einem Dampfstrahl“. Wir arbeiteten damals beide im physikalischen Institut der Universität Berlin. Ich schlug Robert von Helmholtz vor, das Verhalten des Dampfstrahls für verschiedene Fälle zu prüfen, in welchen eine „Activirung“ des Sauerstoffs der Luft angenommen wird. Ferner glaubte ich, dass zwischen den von ihm gefundenen Erscheinungen und dem von G. Meissner in den sechsziger Jahren entdeckten, aber irrig gedeuteten „Antozonnebel“ ein Zusammenhang bestehe. Diese Combinationen vor allem waren es, welche uns veranlassten, die weiteren Versuche gemeinschaftlich anzustellen. Ihre Durchführung war durch anderweitige Arbeiten des einen wie des anderen von uns mehrfach unterbrochen. Im August dieses Jahres war die Untersuchung fast zum Abschluss gekommen, als ein allzufrühes Ende meinen Freund dem Leben entriss. Die noch auszuführenden Versuche ergaben mit den früheren übereinstimmende Resultate, und ich kann gewiss sein, dass die vorliegende Veröffentlichung auch im Sinne des Verstorbenen geschrieben ist.¹⁾

1) Eine vorläufige Mittheilung der Resultate dieser Untersuchung findet sich in den Sitzungsberichten d. niederrhein. Gesellsch. f. Natur- und Heilkunde, Bonn, 1889, p. 51—55; Sitzung vom 9. December.

Noch ist es meine Pflicht, den Herren Professoren Kundt und Hertz wärmsten Dank auszusprechen für die gütige Erlaubniss, die Räume und Apparate der von ihnen geleiteten Institute zu benutzen.

Bonn, im December 1889.

F. Richarz.

Einleitung.

In „Versuchen mit einem Dampfstrahl“¹⁾ hat der eine von uns beschrieben, dass das Aussehen, insbesondere die Färbung eines Wasserdampfstrahles, der in die freie atmosphärische Luft aus einer engen Oeffnung austritt, sich in bestimmter, sehr auffallender Weise ändere, wenn in dieser Luft entweder sehr feiner Staub vertheilt sei, oder gewisse chemische Processe stattfinden. Beide Umstände beeinflussen die Art und Stärke der Nebelbildung und dadurch das optische Verhalten des Dampfstrahls. Mit welchen von diesen beiden Bedingungen man es zu thun hatte, konnte übrigens aus dem Verhalten des Strahles nicht geschlossen werden, bleibt also Vermuthung, solange nicht andere Gründe mitsprechen. Nach unseren jetzigen Erfahrungen glauben wir, dass fester „Staub“ nur in verhältnissmässig seltenen Fällen jenes charakteristische Phänomen am Dampfstrahl hervorbringt; dagegen einige chemische Processe in der Atmosphäre viel häufiger die Ursache der Erscheinung bilden, als früher angenommen wurde. Nur solange das Vorhandensein eines chemischen Vorganges nach unserer jetzigen Kenntniss absolut ausgeschlossen erscheint, muss man auf jenen „sehr feinen Staub“ zurückgreifen; denn sehen kann man diesen Staub nicht: sichtbarer Staub erwies sich im Gegentheil immer als unwirksam auf den Dampfstrahl. Um Missverständnissen vorzubeugen, muss gesagt werden, dass hierdurch nicht die älteren Arbeiten²⁾ über die Rolle des Staubes bei Nebelbildung überhaupt bestritten werden. Jedes Staubeilchen, ob grob oder fein, vermag Ansatzkern für Nebel-

1) R. v. Helmholtz, Wied. Ann. 32. p. 1. 1887.

2) Aitken, Nat. 23. p. 195 u. 384. 1880; Trans. of the Roy. Soc. Edinb. 30. p. 337. 1881. Coulier u. Mascart, Journ. d. pharm. et d. chim. (4) 22. p. 165 u. 254. 1875; Referat d. Naturforscher. 8. 1875. p. 400 u. 453. Kiessling, Gött. Nachr. 1884. p. 122 u. 226.

bildung zu sein; es vermag aber nicht, jene eigenthümlich feine und homogene Modification des Nebels zu erzeugen, welche im gefärbten Dampfstrahl vorherrscht. Dagegen halten wir diejenige der früheren Behauptungen, dass Nebel nie ohne Staub entstehe, für unrichtig. Auch die Herren Coulier und Mascart gelangten schon zu diesem negativen Resultat. Wir werden mehrere Fälle geben, wo chemische Vorgänge mit Ausschluss jeden Staubes Nebel erzeugen.

In dem folgenden Aufsätze haben wir das Verhalten des Dampfstrahls gegen chemische und electriche Processe zum Gegenstande einer eigenen Untersuchung gemacht.

Damit bei eventuellen Wiederholungen solche Versuche mit dem Dampfstrahl gelingen, muss gesagt werden, dass nicht alle Versuchsbedingungen gleich günstig sind, wie die in der ersten Arbeit zufällig gewählt. Daher sei angegeben, dass bei den dort wie hier beschriebenen Versuchen der Dampf durch eine kräftige Bunsenflamme in einer gewöhnlichen Kochflasche erzeugt wurde und nach Hindurchgehen eines zur Aufnahme des Condensationswassers bestimmten Gefäßes aus einer Oeffnung von 1 bis 2 mm lichter Weite in Zimmerluft *von gewöhnlicher Temperatur und Feuchtigkeit* ausströmte. Es ist des weiteren erforderlich, dass sich weder ein stark erhitzter, noch ein stark abgekühlter Körper in der Nähe der Ausflussöffnung befinde, wenn der Dampfstrahl seinen normalen Anblick zeigen soll. Heisse Körper wirken nämlich vielfach als Stauberzeuger; kalte Körper aber bewirken durch rein thermische Einwirkung vermehrte Condensation im Dampfstrahl.¹⁾ Auch muss darauf geachtet werden, dass keine sauren Dämpfe vorhanden sind, also z. B. nicht Schwefelsäure in der Nachbarschaft verschüttet wird, oder andere Agentien, welche nach dem Folgenden den Dampfstrahl erregen.

I. Der Dampfstrahl als Reagens auf chemische Processe.

Es war a. a. O. als Hypothese ausgesprochen, dass es weniger auf die specielle Natur des chemischen Processes, als vielmehr auf die dabei stattfindenden „molecularen Er-

1) Hiervon überzeugt man sich leicht, indem man ein Stück Eis an den Dampfstrahl bringt.

schütterungen“, Dissociationen und Associationen der Molecüle, und auf das Vorhandensein von ungesättigten Verbindungen, Molecülgruppen mit freien Valenzen oder „Ionen“ ankomme, durch welche der labile Zustand des ausströmenden übersättigten Wasserdampfes „ausgelöst“ werde. In solcher Weise konnte anscheinend die Wirkung der Flammengase und der electrischen Spitze erklärt werden. In diesen beiden Fällen finden indessen auch so viele complicirte physikalische Vorgänge statt, dass man es jedenfalls mit einem rein chemischen Process nicht zu thun hat. Nur zwei chemische Substanzen als solche, nämlich concentrirte Schwefelsäure und nascirender Salmiak waren bisher als wirksam erkannt worden. Die Action der ersteren kann auch ohne jene Hypothese durch einfache Wasserbindung der H_2SO_4 -Dämpfe erklärt werden, beim Salmiak aber wird feste Substanz gebildet und ist daher wenigstens von vornherein der Einwurf nicht unberechtigt, dass wir es hier mit einer gewöhnlichen Staubwirkung zu thun haben. Es blieb also zunächst zu wünschen, dass noch andere, möglichst verschiedenartige, rein chemische Processe in ihrer Beziehung zum Dampfstrahl geprüft würden, um womöglich festzustellen, ob die bezeichnete Hypothese in der allgemeinen Weise richtig sei, oder ob die Substanz des Dampfstrahls (bisher das Wasser), dennoch eine wesentliche Rolle spiele und dabei selbst in eine chemische Verbindung eintreten müsse. Aus der Natur der uns vorliegenden Fragen ergaben sich die Gesichtspunkte, nach denen aus der scheinbar sehr grossen Zahl von chemischen Substanzen und Processen solche ausgewählt werden mussten, die voraussichtlich eine Wirkung auf den Dampfstrahl ausüben konnten. Zunächst war die Wahl dadurch beschränkt, dass der gasförmige Wasserdampf doch nur auf gasförmige oder wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur genügend verdampfende Körper reagiren kann. Nur in Ausnahmefällen wurde der Strahl in directe mechanische Berührung mit festen Körpern gebracht.

Um dann *in erster Linie* zu entscheiden, ob die Substanz des Dampfstrahls selbst, also zunächst das Wasser, an dem Phänomen betheiligt sei, wurden *stark wasseranziehende Substanzen* geprüft. Hierzu eignen sich zunächst die flüssi-

gen Säuren, als concentrirte Schwefelsäure, deren Wirkung eine der mächtigsten ist; dann auch z. B. Salzsäure, Essigsäure, Ameisensäure, die aber nur bei sehr hohen Concentrationsgraden wirken (wenn die Partialdampfspannung der reinen Säure verhältnissmässig gross ist). Ferner könnte man erwarten, dass Ammoniak den Wasserdampfstrahl condensiren müsste; dies ist aber nicht der Fall, wenigstens bei feuchtem Ammoniak, wie es aus der Lösung verdampft. Stark hygroskopische *feste* Körper, wie CaCl_2 , P_2O_5 , wirken nur bei directer Reibung mit dem Dampf, wie dies zu erwarten war. Ihre Lösungen, resp. flüssige Verbindungen mit Wasser sind absolut unwirksam. Um die Frage aber noch allgemeiner zu beantworten, wurden auch Dampfstrahlen aus anderen Substanzen gebildet, nämlich aus Alkohol, aus sehr concentrirter Ameisen- und Essigsäure, aus Schwefelsäurelösungen, aus Anilin. Kein anderer Dampfstrahl bietet aber so günstige Verhältnisse, wie das Wasser, d. h. keiner zeigt unter den anfangs angegebenen Verhältnissen das Maximum von Empfindlichkeit. Das hochsiedende Anilin liefert schon ohne fremde Einwirkung einen so dichten Nebelstrahl, dass nur schwer noch eine künstlich hervorgerufene Verdichtung zu unterscheiden ist. Der absolute Alkohol im Gegentheil liefert einen nur als Schliere sichtbaren Strahl, der erst durch stark „active“ Agentien Nebelform erhält; wasserhaltiger Alkohol zeigt schon ohne fremde Einwirkung zarte Nebel. Die Dämpfe aus Essigsäure, Ameisensäure und 50 Volumprocent Schwefelsäure enthaltendem Wasser erfüllen das Zimmer bald mit stechendem Geruch, dass ein dauerndes Arbeiten damit unmöglich ist. Aethyl-Aether gibt nach Theorie und Erfahrung überhaupt keinen Nebelstrahl, weil er nach Clausius eine „positive specifische Wärme des gesättigten Dampfes“ besitzt. Benzin endlich condensirt sich zu schnell in Tropfen. Trotz dieser ungünstigen Verhältnisse konnten wir aus den Versuchen mit diesen verschiedenen Dampfstrahlen folgendes mit Sicherheit schliessen. Die oben genannten Körper, welche auf den Wasserstrahl nur als hygroskopische Körper einwirken, z. B. Schwefelsäure, wirken auf nicht wasserhaltige Strahlen nicht. Andererseits wirkt Ammoniak auf die sauren Strahle und umgekehrt

Säuren auf den basischen Anilinstrahl ungemein stark, während sie den Wasserdampfstrahl ganz oder nahe unverändert lassen.

Allgemein ergab sich daher wie zu erwarten:

Wirkt auf eine in Form eines Dampfstrahls verdampfende Substanz eine andere dampfförmige Substanz, die chemische Verwandtschaft zu der ersten besitzt, so wird die Condensation der ersten in Nebelform wesentlich beschleunigt.

Dieser Satz war zu vermuthen und bietet daher weniger Interesse. Er widerspricht nicht der im Anfange genannten Hypothese, wonach im Strahl „überhaupt ein chemischer Process“ stattfinden müsse, spricht aber auch nicht für sie.

Wir müssen also zum zweiten chemische Vorgänge in den Dampfstrahl verlegen, in welche die Substanz des Strahls vermuthlich nicht eintritt. Der günstigste Fall wäre der, dass zwei gegen den Strahl einzeln genommen indifferente Gase sich in diesem zu einem dritten indifferenten vereinigen, und während, aber nicht nach diesem Process „Wirkung“ ausüben. Diesen Idealfall vermochten wir nicht zu realisiren. Wir hofften, dass die Bildung von Salzsäure aus Chlorknallgas ihm nahe käme. Hier mussten wir aber einen Misserfolg zugeben. Wir leiteten zugleich einen Chlorstrom und einen Wasserstoffstrom in den Wasserdampfstrahl. Es ergab sich aber, dass schon das Chlor allein eine — wenn auch schwache — Wirkung auf die Condensation hatte, die durch den Wasserstoff nicht vermehrt wurde.

Das Chlor war feucht und belichtet. Nach Hrn. E. Pringsheim¹⁾ wäre daher die sogenannte photochemische Induction schon vollendet gewesen, ehe es den Dampfstrahl berührte. Diesen Versuch unter einwurfsfreien Bedingungen zu wiederholen, haben wir nicht unternommen, weil er unverhältnissmässig grosse Vorkehrungen erfordern würde.

Es bleibt aber der schon früher beschriebene Versuch über die Vereinigung des Ammoniaks mit Salzsäure. Freilich entspricht dem Idealfalle hier nicht, dass das Endproduct, der Salmiak, fest ist. Da wir aber von neuem constatirt haben, dass erstens die gebrauchte Salzsäurelösung,

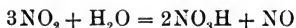
1) E. Pringsheim, Wied. Ann. 32. p. 384. 1887.

zweitens die Ammoniaklösung unwirksam sind; drittens der Salmiaknebel, wenn er gebildet wird, schon ehe jene Gase mit dem Strahl in Berührung kommen (z. B. in einem Gefäss, aus welchem er dann gegen den Strahl geblasen wird), auch seinerseits total unwirksam ist; dass aber viertens die Vereinigung von NH_3 und HCl im Strahl das grösstmögliche Maass von Wirkung ausübt, so glauben wir daraus schliessen zu können, dass der Salmiak nicht als Staub wirkt, sondern dass es der chemische Process der Salmiakbildung als solcher ist, welcher die Condensation auslöst. Zu bemerken ist, dass auch der Alkoholdampfstrahl entsprechend reagirt. Die sauren Strahle sind vom Vergleich ausgeschlossen, weil Ammoniak allein auf sie einwirkt.

Vollkommen analog der Wirkung von Salmiak in statu nascendi ist diejenige der Vereinigung von Ozon mit Ammoniak zu Ammoniumnitrit und -nitrat. Wenn O_3 und NH_3 zusammentreffen, so wird zunächst ein Theil des NH_3 zu salpetriger Säure und, wenn hinreichend O_3 vorhanden ist, weiter zu Salpetersäure oxydirt; diese verbinden sich dann mit dem übrigen NH_3 zu Ammoniumnitrit, resp. -nitrat. Dieses Product wird als Nebel beim Zusammenbringen der beiden Gase sichtbar, ganz wie die Salmiaknebel beim Zusammenbringen von NH_3 und HCl . Der ozonhaltige Sauerstoff kann zweckmässig durch Electrisiren in einer Siemens'schen Ozonröhre dargestellt werden. Während nun der Dampfstrahl bei gleichzeitigem Hineinbringen von O_3 und NH_3 stark erregt wird, lässt sich auch hier zeigen, dass die Nebel jener Ammoniumsalze gänzlich unwirksam sind, wenn sie fertig gebildet in den Strahl hineingeblasen werden. Auch Ozon allein ist nicht wirksam, wovon wir uns durch einen Versuch überzeugten, welcher erst später (p. 194) beschrieben werden soll, an welcher Stelle über das Verhalten des Ozons eingehender gesprochen wird. Es bleibt also auch hier wie bei der Bildung von Salmiak nur die Annahme übrig, dass durch den chemischen Process der Bildung von Ammoniumnitrit, resp. -nitrat die Condensation hervorgerufen wird.

Ein der Vereinigung zweier Gase zwar entgegengesetzter, aber in diesem Falle doch analoger Process ist das spontane Zerfallen eines Gases bei gewöhnlicher Temperatur. Auch

eine solche Dissociation müsste auf den Dampfstrahl wirken. Ein naheliegendes Beispiel des Zerfallens bieten die Dämpfe von rauchender Salpetersäure, welche aus Stickstofftetroxyd N_2O_4 bestehen und bei gewöhnlicher Temperatur sich in Stickstoffdioxyd NO_2 dissociiren. In der That constatirten wir bei sämmtlichen Dampfstrahlen eine verhältnissmässig sehr kräftige Action dieser Säure. Beim Alkohol und den sauren Strahlen trat dabei ein eigenthümlich knatterndes Geräusch auf. Für die Wirksamkeit jener Dämpfe auf den Wasserdampfstrahl wäre freilich auch die Erklärung möglich, dass sie auf der Regeneration von Salpetersäure nach der Formel:



beruhe. Bei den nicht wasserhaltigen Dampfstrahlen, welche ebenfalls reagirten, ist diese zweite Erklärung aber ausgeschlossen.

Sehr ähnlich dem Phänomen des Zerfalles eines complicirten Molecüls in einfachere ist ferner die spontane Zersetzung von Dämpfen durch Berührung mit Bestandtheilen der Atmosphäre, besonders dem Sauerstoff.

So wandelt sich Stickoxyd NO in der Luft bekanntlich in Stickstoffdioxyd NO_2 um. Erzeugt wurde das erstere durch Uebergiessen von Kupferspähen mit verdünnter Salpetersäure. Bläst man die so entwickelten farblosen Dämpfe, welche an der Luft braun werden, gegen den Strahl, so tritt eine sehr heftige Wirkung ein. Auf eine ähnliche Ursache führen wir auch die überraschend kräftige Wirkung von gewöhnlichem Aethyläther zurück. Auf diesen reagiren nämlich nicht nur der Wasserstrahl, sondern ebenfalls, wenn auch schwächer, Alkohol, und die sauren Dampfstrahle. Wir wüssten nicht, wie es möglich sein sollte, diese Wirkung durch directe chemische Verwandtschaft des Aethers zu den Dämpfen der Strahle zu erklären. Begründeter schien uns der Verdacht, dass vielleicht thermische Ursachen, nämlich die starke Abkühlung des verdampfenden Aethers, zu Grunde lägen. Aber auch siedender Aether erwies sich als activ.

Wir glauben daher die spontane Oxydation des Aetherdampfes (zu Essigsäure oder anderen höheren Oxydationsstufen), die er in Berührung mit atmosphärischem Sauerstoff

erleidet¹⁾, als Ursache annehmen zu müssen. Dass der flüssige Aether, wenn er lange unter Einwirkung von Licht und Luft steht, allmählich sauer wird, ist eine lang bekannte Thatsache. Bei unseren Aetherproben konnten wir dies leicht nachweisen, und zwar enthielt die ältere Probe mehr Säure als die neuere. Man könnte also glauben, dass es die im Aether schon vorher enthaltenen sauren Oxydationsproducte wären, die auf den Dampfstrahl wirken. Dies ist aber nicht der Fall, da auch Aether, in welchem die Säure neutralisirt war, sich ebenso verhielt. Also erst beim Austritt des Aetherdampfes in die Luft wird ein Theil desselben oxydirt und diesem Process schreiben wir die Strahlveränderung zu. Auf gleichen Gründen scheint die Wirksamkeit von Aceton zu beruhen, und wir zweifeln nicht, dass noch manche andere sich selbst an der Luft oxydirende organische Dämpfe gefunden werden können, die sich ähnlich verhalten.

Diese Erscheinungen führen schon hinüber in das Gebiet der Aktivirung des Sauerstoffes, welche fast stets mit spontanen Oxydationen verbunden ist, und für diejenige des Aethers, insbesondere des Aetherdampfes, schon lange erkannt ist. Mit ihrer Wirkung auf den Dampfstrahl werden wir uns im dritten Theile dieser Arbeit befassen.

Bei den vorstehenden Versuchen strömte der Dampfstrahl stets in die freie Zimmerluft aus und war für gewöhnlich durch schwache Nebelbildung nur wenig sichtbar. Man kann nach den älteren Autoren diese schwache Condensation auf Rechnung des Staubes setzen. Die Vermehrung der Condensation, welche durch chemische Processe hervorgebracht wird, kann aber, wie bewiesen, nicht durch „Staub“ erklärt werden. Es wäre jedoch die Anschauung möglich, dass chemische Processe einen Einfluss auf den Dampf nur dann ausübten, wenn gleichzeitig anwesender Staub die „festen Kerne“ abgebe. Diese Anschauung wird widerlegt durch den folgenden Versuch.

Die obere Oeffnung einer Klärflasche von 10 l Inhalt (Fig. 1) war durch einen doppelt durchbohrten Kautschuk-

1) Gorup-Besanez, Lehrbuch der Chemie, 1. p. 401; 2. p. 112. 1876.

pfropf verschlossen. Durch die eine Bohrung führt eine T-förmige Glasröhre (*a*); dieselbe dient bei den Versuchen zur Zuleitung des Dampfes, indem der horizontale Theil derselben durch einen Schlauch mit der Kochflasche verbunden wird. Für gewöhnlich ist der Hahn *b* geöffnet, der Hahn *c* geschlossen, sodass der Dampf in die freie Luft ausströmt. Wird *b* geschlossen und *c* geöffnet, so strömt der Dampf in das Innere der Flasche ein. Das Ende der Röhre bei *d* ist zu einer Spitze von etwa $1\frac{1}{2}$ mm Oeffnung ausgezogen. Um nicht erheblichen Ueberdruck im Inneren der Flasche und Erhitzung derselben zu erhalten, lässt man den Dampfstrahl immer nur kurze Zeit in dieselbe einströmen. Durch die andere Oeffnung des Kautschukpfropfes ist eine doppelt ge-

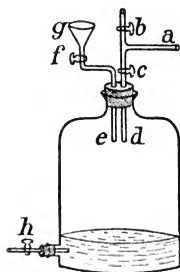


Fig. 1.

bogene Glasröhre eingeführt, deren unteres Ende *e* neben *d* sich befindet, und welche am oberen Ende einen Hahn *f* und einen Trichter *g* trägt. Die untere seitliche Oeffnung der Flasche ist durch einen Pfropf verschlossen, durch welchen eine Glasröhre mit Hahn *h* führt. Zunächst wird die Flasche völlig mit Wasser gefüllt. In den horizontalen Theil der Röhre *a* wird ein fester Wattepfropf gebracht. Die Hähne *f* und *b* werden geschlossen, *c* und *h* geöffnet. Durch letzteren fließt das Wasser ab, und die durch *d* einströmende

Luft wird durch den Wattepfropf „filtrirt“, von allem Staub befreit. Man lässt das Wasser ablaufen, bis es noch etwas über der unteren seitlichen Oeffnung steht, schliesst dann *h* und *c*, und entfernt die Watte aus *a*. Tritt nun der Dampfstrahl in die Flasche ein, so ist derselbe in der filtrirten Luft, wie zu erwarten, vollkommen unsichtbar. Es findet nur manchmal Condensation in den unregelmässigen Wirbeln statt, welche der in seinem übrigen Verlaufe unsichtbare Dampfstrahl beim Auftreffen auf die Oberfläche des absperrenden Wassers bildet. Während der Dampf eintritt, lässt man nun mit Hülfe des Trichters *g* durch Oeffnen des Hahnes *f* eine der aktiven Substanzen, z. B. Schwefelsäure, rauchende Sal-

peterssäure, Aethyläther aus der Spitze *e* in die Flasche eintröpfen. Sofort zeigt sich dann in dem vorher unsichtbaren Dampfstrahle sehr starke Nebelbildung, welche derjenigen in freier Luft durchaus nicht nachsteht. Die Auslösung der Condensation in übersättigtem Dampfe durch chemische Processe ist also nicht an die gleichzeitige Gegenwart von Staubkernen gebunden.

Das Resultat der bis jetzt mitgetheilten Versuche ist der sichere Nachweis, dass die gesteigerte Condensation in einer beträchtlichen Anzahl von Fällen ausgelöst wird, in welchen überhaupt ein chemischer Process in oder unmittelbar an dem Dampfstrahl vor sich geht, einerlei ob die Substanz desselben mit in den Process eingeht oder nicht. Wir können daher den *Dampfstrahl als ein Reagens auf chemische Processe* bezeichnen. Weiterhin kann nun die Schlussfolge umgekehrt werden: Wenn in einem Falle das Dampfstrahlphänomen stattfindet und die Einwirkung von Staub zuverlässig ausgeschlossen ist, so kann man folgern, dass in oder unmittelbar am Dampfstrahl ein chemischer Process, also Dissociationen oder Associationen stattfinden. Diese umgekehrte Schlussweise hat auf die Untersuchungen des zweiten und dritten Theiles dieses Aufsatzes Anwendung gefunden.

II. Ueber das Verhalten des Dampfstrahles bei der Electrisirung der Gase.

Bereits in den früheren „Versuchen mit einem Dampfstrahl“ wurde beschrieben, wie die aus einer Spitze ausströmende Electricität auf Wasserdampf wirkt; wir können jetzt noch hinzufügen, dass dieselbe Erscheinung, wenn auch schwächer, beim Alkoholdampfstrahl eintritt. Damals schon wurde wahrscheinlich gemacht, dass diese Wirkung veranlasst sei durch Ionen, welche an der electricischen Spitze entstehen und bis auf mehrere Decimeter Entfernung in den Dampfstrahl diffundiren.

Schon die Thatsache der Ozonbildung beweist, dass bei dem Ausströmen der Electricität Dissociation der Sauerstoffmoleculé stattfindet; nach dem Vorgange von Hrn.

A. Schuster¹⁾ würde man anzunehmen haben, dass die Dissociation nicht nur begleitende Erscheinung, sondern wesentliches Moment bei der Leitung der Electricität in reinen, vor allem staubfreien Gasen ist, indem dieselbe nur durch „Ionen“ stattfinden kann.

Unter diesen „Ionen“ hat man sich dissociirte Atome oder Atomgruppen vorzustellen, welche in chemischer Bezeichnungsweise ungesättigt sind, d. h. freie Valenzen besitzen; in electrischer Beziehung müssen dieselben überschüssige positive oder negative Electricität besitzen. Es ergeben sich festere und anschaulichere Vorstellungen, wenn wir uns auf die Helmholtz'sche electrochemische Theorie²⁾ beziehen, wobei wir aber ausdrücklich darauf aufmerksam machen, dass dieselbe nur als Darstellungsmittel dient und dass ihre Richtigkeit dahingestellt bleiben kann; die Sicherheit der aus unseren noch zu erwähnenden Versuchen gezogenen Schlüsse ist nicht von jener Theorie abhängig.

Nach der Helmholtz'schen Theorie ist jede Valenzstelle eines Atoms mit je einem Aequivalent oder Elementarquantum positiver oder negativer Electricität beladen. Die Valenzkräfte sind identisch mit den gegenseitigen Anziehungen dieser Elementarquanta. In Molecülen, in welchen alle Valenzen gesättigt sind, ist jede positiv geladene Valenz mit je einer negativ geladenen verbunden; das ganze Molecül ist electrisch neutral. Durch Dissociation der neutralen Molecüle entstandene ungesättigte isolirte Atome oder Atomgruppen haben mindestens *eine* freie Valenz, welche mit einem überschüssigen Aequivalent $+E$ oder $-E$ geladen ist. Die „Ionen“ der Electrolyte sind solche Gruppen. — Die neutralen Molecüle der Gase sind zusammengesetzt aus positiv und negativ geladenen Atomen, z. B. $H_2 = (H+)(-H)$; $HCl = (H+)(-Cl)$; $O_2 = (O^+)(-O)$. Hinreichend starke electrische Kräfte müssen auf die entgegengesetzten Ladungen der beiden Atome eines Molecüls so wirken, dass die-

1) A. Schuster, Proc. Roy. Soc. London 37. p. 317. 1884; Nature 30. p. 230. 1884; Beibl. S. p. 835. 1884.

2) H. v. Helmholtz, Rede zu Faraday's Gedächtniss, Vorträge und Reden, 2. p. 275. 1884.

selben auseinandergerissen werden: das Doppelatom wird in seine Theile dissociirt. Bei der Sprengung des Molecüles wird den Atomen eine erhöhte lebendige Kraft mitgetheilt werden, und sie werden eine Weile zwischen den anderen Gasmolecülen umherirren, bis ihre lebendige Kraft soweit abgeschwächt ist, dass sie sich endlich paarweise vereinigen können und dauernd zusammenbleiben. Je häufiger hierbei die beiden Arten der isolirten Bestandtheile eines Molecüles zusammentreffen, um so schneller wird die Wiedervereinigung zu geschlossenen, neutralen Molecülen erfolgen; im Anfange nach erfolgter Dissociation, wenn relativ viele isolirte Atome vorhanden sind, werden sich daher auch schnell wieder die meisten zu neutralen Molecülen zusammenfinden; für die letzten wenigen aber wird die Wahrscheinlichkeit des Wiederfindens sehr gering, und es wird relativ lange dauern, bis sie sich wieder vereinigen.

Wenn nicht Berührung mit electrisch geladenen Conductoren stattgefunden hat, müssen nothwendig immer gleiche Zahlen entgegengesetzter Aequivalente von Electricität in der dissociirten Masse vorhanden sein, und als Ganzes erscheint dieselbe electrisch neutral. Bei Berührung mit einem geladenen Conductor und Austausch von Electricität zwischen demselben und den „Ionen“, z. B. bei dem Ausströmen der Electricität aus einer Spitze, können in einem gegebenen Gasvolumen auf kurze Zeit die Ladungen der einen Art überwiegen; bei der Möglichkeit einer Ableitung des Ueberschusses der einen Electricität, etwa durch eine zur Erde abgeleitete Hülle, wird der Ueberschuss aber sehr schnell wieder ausgeglichen sein.

Die Wiedervereinigung der getrennten Ionen ist nun gerade so, wie ihre Spaltung, mit einer gewaltigen molecularen Erschütterung verbunden, und diese ist es, welcher bereits für chemische Processe im Allgemeinen auf p. 163 die Auslösung der Condensation im übersättigten Dampf zugeschrieben wurde. Unter Umständen wird auch eine directe chemische Einwirkung der dissociirten Atome auf die Substanz des Dampfstrahles stattfinden können, z. B. werden isolirte Sauerstoffatome Oxydation des Dampfes (bei Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd, bei Alkohol zu Essigsäure etc.) her-

vorrufen, und in dieser Weise den labilen Zustand der Uebersättigung desselben zur Auslösung bringen.

Die im Folgenden beschriebenen Versuche zeigen nun, dass bei Einwirkung electricischer Kräfte die Condensation im Dampfstrahl ausgelöst wird; diese Thatsache kann nach Ausschluss aller anderen Möglichkeiten nur durch die Annahme erklärt werden, dass mit der Electricisirung Dissociationen verbunden sind, durch welche nach den Versuchen des ersten Theiles dieser Arbeit die Condensation hervorgerufen wird. Die Helmholtz'sche electrochemische Theorie ist nur herangezogen worden, um eine anschauliche Vorstellung davon zu geben, wie die Dissociationen zu Stande kommen.

Das Ziel, welches wir uns bei unseren weiteren Versuchen zu stecken hatten, war: die Bedingungen möglichst zu vereinfachen, um eine klare Uebersicht über dieselben zu gewinnen. Zunächst liessen wir uns den in Fig. 2 abgebildeten Apparat anfertigen. Der Platindraht *p* ist in eine



Fig. 2.

Glasröhre eingeschmolzen und in der Axe derselben zu einer feinen Spitze zugeschärft.

Das eine, verengte Ende

a der Röhre dient zur Zuleitung eines Gasstromes; das andere Ende, welchem die Spitze des Platindrahtes *p* zugekehrt ist, läuft in eine ausgezogene Oeffnung *b* von 1 bis 2 mm lichter Weite aus. Die Entfernung der Spitze des Drahtes *p* von der Oeffnung *b* beträgt etwa 15 cm. Der Draht *p* wird mit einem Pol einer Influenzmaschine verbunden; die ganze Röhre befindet sich bei den Versuchen in horizontaler Lage, und unmittelbar vor die Oeffnung *b* wird der Dampfstrahl gebracht. Wurde ein continuirlicher Strom reinen, trockenen Sauerstoffs durch *a* eingeleitet, so reagierte der Dampfstrahl andauernd stark, wenn die Influenzmaschine in gutem Stande war und reichliche Electricitätsmengen lieferte. An der Spitze werden nun reichliche Mengen von Ozon gebildet, und man könnte zunächst denken, dass auf irgend eine Weise dieses den Anlass zur Condensation gäbe. Es wurde aber bereits auf p. 167 ein Versuch erwähnt, welchen wir auf

p. 194 beschreiben, durch welchen bewiesen wird, dass Ozon den Dampfstrahl durchaus nicht erregt. Liess man von der Oeffnung *b* her ein wenig Wasser in das Spitzengefäss laufen, sodass die Electricität nun in *feuchten* Sauerstoff ausströmte, so war die Wirkung auf den Dampfstrahl auffallend schwächer. Die Gegenwart von Wasserdampf ist also für die Bildung des betreffenden Agens nicht nur nicht erforderlich, sondern sogar nachtheilig. — Wir brachten nun vor der Oeffnung *a* ein Kautschukgebläse an, welches der Sauerstoff vor dem Eintritt in den Apparat passiren musste. Bei unterbrochenem Sauerstoffstrom liessen wir dann einige Minuten lang aus der Spitze des Drahtes *p* Electricität ausströmen, von so hoher Spannung und in solcher Menge, wie es mit der Maschine zu erreichen war. Einige Zeit nach Aufhören des Electrisirens wurde dann vermittelt des Gebläses das Gas aus dem Spitzengefäss in den Dampfstrahl geblasen. Es fand sich, dass im äussersten Falle bis zu etwa zwei Minuten nach Unterbrechung des Electrisirens noch Wirkung vorhanden war.

Der zuletzt beschriebene Versuch beweist, dass es sich nicht um eine directe Wirkung der Electricität auf den Dampf handelt, sondern dass ein Agens gebildet wird, welches kurze Zeit nach der Electrisirung seine Wirksamkeit behält. Ferner zeigen die Versuche, dass das Agens in reinem, trockenem Sauerstoff entsteht; von dem auftretenden Ozon wissen wir aber, dass es unwirksam ist. Was die Möglichkeit einer Staubwirkung betrifft, so ist diese durch die früheren Versuche¹⁾ unwahrscheinlich gemacht; dieselbe ist durch die bis jetzt beschriebenen Versuche mit der Spitze noch nicht sicherer widerlegt.

Wir haben aber noch eine zweite Wirkungsart der Electricität gefunden. Verbindet man zwei Conductoren von beliebiger Form mit den Polen eines kräftigen Inductoriums, und stellt den Dampfstrahl zwischen jene Conductoren, so giebt derselbe ausserordentlich starke Reaction, selbst wenn die Entfernung der Conductoren so gross ist, dass keine Funken zwischen denselben übergehen. Auch können als

1) R. v. Helmholtz, l. c. p. 4.

solche zwei in Glas eingeschmolzene Drähte genommen werden: es handelt sich also offenbar nicht um eine Wirkung der Funken oder der stark sichtbaren Entladung, sondern um eine solche der sogenannten dunkeln electrischen Entladung, d. h. des plötzlichen Eintritts, der Unterbrechung oder der Umkehr der dielectrischen Polarisation. Folgende genauere Angaben für einen speciellen Fall werden von Interesse sein. Die Schlagweite des benutzten Ruhmkorff betrug etwa 1 dm. Die Electroden waren in Glas eingeschmolzen und ihre horizontal einander gegenüberstehenden Enden waren etwa 3 dm voneinander entfernt. Der Dampfstrahl zeigt sich dann am empfindlichsten, wenn seine Auströmungsöffnung etwa 1 cm tiefer, als die Verbindungslinie der beiden Electroden, in der Mitte zwischen denselben sich befindet. Jeder Oeffnungsschlag des Ruhmkorff giebt ein Aufzucken des Strahles; die Schliessungsschläge waren unwirksam. Auch wenn der Dampfstrahl eine bis zu 1 dm nach oben, unten oder den Seiten verschobene Stellung hat, ist die Wirkung auf ihn noch deutlich merkbar. Man kann dieselben Erscheinungen nur schwächer auch mit einem kleinen Inductorium erhalten, welches Funken bis zu höchstens 8 mm Länge liefert.

Auch hier ist nun zunächst der Einwand möglich, dass durch die Wirkung der Inductionsschläge Staub von den Electroden oder den sie umhüllenden Glasröhren abgeschleudert werde. Aber auch wenn man dieselben vollständig in nasses Fliesspapier oder nasse Leinwand einhüllt, sodass eine Abschleuderung von Staub gänzlich ausgeschlossen ist, bleibt die Wirkung auf den Strahl ungeschwächt bestehen. Bei Anstellung dieser Versuche in Luft treten nun aber verschiedene chemische Producte, salpetrige Säure, Wasserstoff-superoxyd u. a. auf, denen man vielleicht Wirkung auf den Dampfstrahl zuschreiben möchte. Um uns hiervon frei zu machen, gingen wir zu Versuchen mit reinen Gasen in dem auf p. 170 beschriebenen Ballon, Fig. 1, über.

Bei diesen Versuchen war der Kautschukpfropf, welcher die obere Oeffnung des Ballons verschloss, fünffach durchbohrt; eine Durchbohrung ging durch die Mitte und durch sie führte das Rohr *abcd*, welches zum Einlassen des Dampf-

strahles diene. Durch zwei diametral gegenüberstehende der anderen Bohrungen führten zwei am unteren Ende zugeschmolzene Glasröhren, welche die als Electroden des Ruhmkorff dienenden beiden Drähte umhüllten, und welche bis in die Nähe von *d* reichten. Durch die vierte Durchbohrung führte ein Platindraht, welcher im Kautschukpfropf ebenfalls in ein Stück Glasrohr gasdicht schliessend eingeschmolzen war, innerhalb des Ballons aber frei in einer auf *d* zugerichteten scharfen Spitze endigte. Durch die fünfte Bohrung führte das alte Trichterrohr *efg*.

In der auf p. 170 beschriebenen Weise wurde nun der Ballon mit reinen Gasen gefüllt. Nach vorläufigen Versuchen mit staubfreier Luft benutzten wir reinen Sauerstoff, aus Braunstein entwickelt und durch Jodkaliumlösung von Chlor befreit; zweitens Wasserstoff mit granulirtem, arsenfreiem Zink und verdünnter reiner Schwefelsäure hergestellt, durch Vorlagen mit Kalilauge von Schwefelwasserstoff gereinigt; drittens Stickstoff aus der atmosphärischen Luft isolirt durch Hindurchleiten derselben durch mehrere Vorlagen von Pyrogallussäure in Kalilauge. Um noch einen etwaigen letzten Rest von Sauerstoff zu absorbiren, liessen wir nach der Füllung mit Stickstoff aus dem Trichter *g* sehr concentrirte Pyrogallussäurelösung in die Flasche eintreten und schüttelten mit dieser wiederholt stark durch. Endlich benutzten wir auch noch Kohlensäure, aus Marmor mit reiner Salzsäure entwickelt und von gasförmigem HCl befreit durch eine mit Marmorstücken gefüllte lange Röhre. In allen Fällen wurde das Gas vor dem Eintritt in den Ballon durch einen Wappfropf filtrirt.

Stets war nun der Dampfstrahl in den ungestört sich selbst überlassenen Gasen auch bei wiederholtem Einlassen vollkommen unsichtbar. Liessen wir den Dampf einströmen und electricisirten gleich darauf durch die Spitze oder mit dem Ruhmkorff, so trat in dem zuerst unsichtbaren Dampfstrahl die stärkste Condensation ein. Bei der Electricirung durch den Ruhmkorff kann man die Wirkung jeder einzelnen Oeffnung erkennen, wenn dieselben nicht zu schnell aufeinanderfolgen. Ist die Wirkung stark, so wird der Ballon in wenigen Secunden durch den Nebel undurchsichtig. Bei der

Spitze dagegen wurde zugleich der entstandene Nebel durch den electrischen Wind heftig umhergewirbelt und gegen die Wände geschleudert.

Wenn das Gefäß durch die Wirkung des Ruhmkorff mit dickem Nebel erfüllt war und Dampf nicht weiter eingelassen wurde, konnte durch die Spitze in wenigen Secunden aller Nebel beseitigt werden, welche Beobachtung ganz analog erscheint mit der von Hrn. Nahrwold angegebenen Methode, Luft von Staub zu befreien.¹⁾

Was nun das Verhalten der verschiedenen Gase betrifft, so waren die Wirkungen bei weitem am stärksten in Wasserstoff. Dieselben waren auch stark in Luft, Sauerstoff und Kohlensäure, dagegen erheblich schwächer in Stickstoff. Ebenso verhielt es sich mit der Intensität des „electrischen Windes“ bei der Spitze, durch die Agitation des fertigen Nebels erkennbar; derselbe war am stärksten in Wasserstoff und in Stickstoff ganz auffallend schwach. Unser Stickstoff enthielt nach der Art seiner Herstellung höchst wahrscheinlich noch geringe Mengen von Sauerstoff, und es wäre nicht unmöglich, dass diese die Ursache der geringen, in unserem Stickstoff überhaupt noch stattfindenden Wirkung der Electricität wären, in reinem Stickstoff dagegen vielleicht eine solche gar nicht stattfinden würde. Ein nebensächlicher Umstand möge auch noch erwähnt werden. In Wasserstoff fiel der Nebel, sich selbst überlassen, sehr schnell, langsamer in Luft, Sauerstoff und Stickstoff, in Kohlensäure sammelte er sich zuerst im oberen Theile der Flasche und fiel dann sehr langsam: die anfänglich hohe Temperatur des einströmenden Dampfes und die verschiedene Dichtigkeit der Gase erklären diese Differenzen.

Die Möglichkeit, dass die Electroden des Ruhmkorff, resp. der Spitze durch Zerstäuben die Condensation hervorrufen, muss von vornherein deshalb sehr unwahrscheinlich erscheinen, weil jeder einzelne Inductionsschlag ein momentanes stärkeres „Aufflammen“ des Strahles zur Folge hat, und weil sofort nach Unterbrechung der Zufuhr von Electricität zur Spitze die Sichtbarkeit des Dampfes sehr viel

1) R. Nahrwold, Ueber Luftelectricität. Inauguraldiss. Berlin 1876. Wied. Ann. 5. p. 460. 1878; 31. p. 448. 1887.

geringer wird. Würde in beiden Fällen der Ballon mit Staub angefüllt, so müsste eine gleichmässige Condensation im Strahle eintreten, welche nur allmählich durch Setzen des Staubes schwächer werden könnte.

In derselben Weise wie bei den Versuchen in freier Luft wurde aber auch hier für die Wirkung der Inductionsschläge die Möglichkeit, dass von den Electroden abgeschleudeter Staub die Condensation auslöse, dadurch ausgeschlossen, dass die Glasröhren, welche die Drähte enthielten, in nasse Leinwand eingewickelt wurden: die Wirkung war für alle Gase in ungeänderter Weise vorhanden. Nun könnte man vielleicht noch behaupten wollen, dass trotz der angeführten Gründe von den trockenen Electroden Metallstaub, dagegen von den nassen Electroden höchst feine Wassertröpfchen in grosser Anzahl abgeschleudert würden, in den Dampfstrahl gelangten und in diesem als Ansatzkerne für die gesteigerte Condensation dienten. Anderweitig bekannt ist von einer solchen Wirkung feinen Wasserstaubes nichts. Dass sie in der That nicht existirt, beweisen folgende Versuche. Ein Zerstäuber (Inhalationsapparat), welcher zarte Wolken von sehr feinen Wassertröpfchen lieferte, wurde gegen den Dampfstrahl gerichtet. War das Gefäss des Zerstäubers mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllt, so reagierte der Dampfstrahl; dabei fühlt sich aber die Wolke zerstäubten Wassers sehr kühl an, offenbar in Folge der Verdunstungskälte; wir haben es also mit derselben Wirkung zu thun, welche jeder kalte Körper ausübt, welche Wirkung im allgemeinen auf p. 163 erwähnt wurde. Wurde das Wasser des Zerstäubers aber vorher erwärmt, so fand eine Wirkung nicht mehr statt, wenn die Oeffnung des Zerstäubers in der Nähe des Dampfstrahles sich befand; die Wirkung trat aber wieder ein, wenn die Entfernung beider etwa 1 m betrug; in der That fühlte sich hier die zerstäubte Wolke in der Nähe der Oeffnung mässig warm, in einiger Entfernung aber durch die Verdunstung auch jetzt wieder kühl an. Es handelt sich also um eine rein thermische Wirkung auf den Dampf; eine andere Wirkung zerstäubten Wassers aber war nicht zu beobachten.

Die Versuche mit den in nasse Leinwand eingewickelten Electroden des Inductoriums beweisen also, dass nicht

abgeschleuderter Staub die Auslösung der Condensation bewirkt.

Ebenso beweist die Wirksamkeit der Spitze im geschlossenen Ballon im Verein mit Versuchen von Hrn. Nahrwold,¹⁾ dass Staub nicht das wirksame Agens ist. Bei der Spitze in freier Atmosphäre könnte man daran denken, dass der gewöhnliche Staub der Luft von der Spitze her in den Dampfstrahl hineingeschleudert wird. Dies ist bei den Versuchen in der staubfreien Flasche ausgeschlossen. Dagegen könnte hier noch ein Zerstäuben des Metalls der Spitze stattfinden. Nun hat aber Nahrwold nachgewiesen, dass staubhaltige Luft statisch electricisirt werden kann, staubfreie dagegen nicht. Er zeigte ferner, dass ein abgeschlossenes, vorher staubfreies Gasquantum, welches sich in einer zur Erde abgeleiteten Hülle befindet, nicht statisch electricisirt wird, wenn in dasselbe Electricität aus einer Spitze einströmt. Daraus folgt also, dass mit Austritt der Electricität aus einer Spitze keine Production von Staub verbunden ist; denn bei einer solchen müsste die abgeschlossene Luft statisch electricisirt werden. Da also ein Zerstäuben des Metalls einer Spitze beim Ausströmen der Electricität aus einer solchen nicht stattfindet, kann auch die Wirkung auf den Dampfstrahl im geschlossenen Ballon nicht auf die Rechnung von Staub gesetzt werden.

Von grosser Wichtigkeit ist nun weiterhin der Umstand, dass weder die Wirkung des Electricirens mit der Spitze, noch diejenige durch den Ruhmkorff bei trockenen oder nassen Electroden sofort nach Aufhören der Electricisirung völlig verschwunden war; eine Beobachtung, die für die Spitzenwirkung bereits aus den Versuchen auf p. 175 sich ergab. Es wurde verschiedentlich zuerst electricisirt, dann erst nach Unterbrechung des Electricirens der Dampfstrahl in den Ballon eingelassen. In allen Gasen ergab sich ziemlich gleichmässig, dass unmittelbar nach dem Electriciren mit Spitze oder Ruhmkorff noch deutliche Wirkung auf den Dampf vorhanden war; nach etwa 1 Minute war der Strahl

1) Nahrwold, Inauguraldiss. Berlin 1876; insbesondere p. 13—15; Wied. Ann. 5. p. 460. 1878; 31. p. 459 ff. 1887.

noch schwach sichtbar und nach 2 oder höchstens 3 Minuten war er wieder unsichtbar. Auch diese Versuche ergeben also, dass das wirksame Agens sich kurze Zeit erhält.

Hiermit liess sich nun die Dauer der Wirksamkeit einer künstlichen Stauberzeugung vergleichen. Nach Nahrwold¹⁾ zerstäubt ein in Luft glühender Platindraht, in Wasserstoff dagegen findet eine Zerstäubung desselben nicht statt. An Stelle der Trichterröhre *efg* (Fig. 1) (p. 170) wurde durch die eine der fünf Bohrungen des Kautschukpfropfs eine am unteren Ende zugeschmolzene Glasröhre eingeführt, durch welche zwei dicke Platindrähte von einander isolirt hindurchführten. Diese Platindrähte ragten am unteren Ende der Glasröhre aus dieser hervor und waren durch ein etwa 10 mm langes Stück eines Platindrahtes von 0,1 mm Dicke miteinander leitend verbunden. Der dünne Draht konnte bei Stromzuleitung durch die zwei dicken Drähte galvanisch leicht bis zur Rothgluth erhitzt werden. In staubfreier Luft trat, wie zu erwarten, in dem vorher unsichtbaren Dampfstrahl mit Beginn des Glühens infolge des abgeschleuderten Staubes sofort sehr starke Condensation ein. Wenn der Draht auch nur einige Secunden geglüht hatte, war der Dampfstrahl doch noch bis zu einer Viertelstunde nach dem Glühen sehr stark, bis zu etwa einer halben Stunde deutlich sichtbar und erst nach etwa dreiviertel Stunden war er wieder unsichtbar. Die Wirkung des abgeschleuderten Staubes bleibt also 20 bis 30 mal länger bestehen, als diejenige des stärksten Electrisirens.

In Wasserstoff reagirte der Dampfstrahl auf das Glühen des Drahtes nicht, auch wenn er während desselben in den Ballon eingelassen wurde. Dies ist eine hübsche Bestätigung des Nahrwold'schen Resultates, dass glühendes Platin in Wasserstoff nicht zerstäubt.

Bei diesen sämmtlichen Versuchen im Ballon waren die Gase stets feucht, da sie durch Verdrängen von Wasser eingefüllt wurden und der Boden des Ballons immer mit Wasser bedeckt war. Daraus könnte die Möglichkeit resultiren, dass durch die Einwirkung der Electricität ausschliesslich auf diese

1) R. Nahrwold, Wied. Ann. 31. p. 448. 1887; 35. p. 107. 1888.

Feuchtigkeit das wirksame Agens gebildet würde. Dem widerspricht aber erstens die Thatsache, dass die Wirkung in verschiedenen Gasen verschieden stark ist; zweitens zeigen die Versuche mit der Spitze (p. 174—175), dass das Agens auch in einem trockenen Gase entsteht, Feuchtigkeit aber seiner Bildung, wenigstens in Sauerstoff, sogar schädlich ist. Endlich soll noch einmal an den Verdacht erinnert werden, dass es sich vielleicht *nur* um eine directe Wirkung der Electricität auf die Substanz des Dampfstrahles handle. Ebenso wie bei den früheren Versuchen mit der Spitze wird dies bei diesen Versuchen im Ballon dadurch ausgeschlossen, dass die Wirkung auch vorhanden ist, wenn der Dampf erst nach dem Electrisiren eingelassen wird.

Analog dem eben wiederholt erwähnten Versuche mit dem Spitzengefäss (Fig. 2) machten wir mit dem Ballon den folgenden Versuch. Derselbe wurde nach Ablassen des Wassers aus *h* sorgfältig getrocknet und mit trockener, staubfreier Luft gefüllt durch einen lang andauernden Strom derselben, welcher von *d* her eingeblassen, in *h* austrat. Dann wurde electrisirt und nach dem Electrisiren der Dampfstrahl eingelassen. Bei Ausführung des Versuches in dieser Weise war der Dampfstrahl unsichtbar. Wenn man ihn aber während des Electrisirens in den trockenen Ballon einliess, so war er in den ersten Secunden auch vollkommen unsichtbar und wurde dann erst allmählich so stark sichtbar, wie ihn das Electrisiren im feuchten Ballon sofort erscheinen liess. Die Erklärung dieses eigenthümlichen Verhaltens liegt auf der Hand: in der vollkommen trockenen Luft zerstreut sich der einströmende Wasserdampf ungemein schnell nach allen Seiten hin; der labile Zustand der Uebersättigung, aus welchem die Electrisirung sonst die Condensation auslöst, tritt beim Einströmen in den trockenen Ballon gar nicht ein, sondern überall bleibt der Feuchtigkeitsgehalt unter der Sättigung. Wenn eine gewisse Menge Wasserdampf eingeströmt ist, sind wieder die sonstigen Verhältnisse vorhanden.

Die Versuche mit der in eine Röhre eingeschlossenen Spitze im Verein mit denjenigen im Ballon beweisen in ihrer Gesammtheit, dass durch die Wirkung der ausströmenden Elce-

tricität und durch den plötzlichen Eintritt, die Unterbrechung oder die schnelle Umkehr der dielectricischen Polarisation in reinen, trockenen oder feuchten, staubfreien Gasen ein Agens gebildet wird, welches die Condensation im Dampfstrahle auslöst. Letzteres geschieht nun im allgemeinen entweder durch Staub, welcher hier ausgeschlossen ist, oder durch Dissociations- und Associationsprocesse, wie die Versuche des ersten Theiles unserer Arbeit bewiesen haben. Also können wir mit Sicherheit aus unserer Untersuchung den Schluss ziehen, dass die obigen beiden Arten electricischer Einwirkung in Gasen Dissociationen hervorrufen, und dass durch sie und die Wiedervereinigung der dissociirten Atome die Condensation ausgelöst wird. In den Fällen, in welchen mit *feuchten* Gasen gearbeitet wurde, ist keineswegs ausgeschlossen, dass *auch* Dissociation des Wasserdampfes an der Wirkung theilhaftig sein kann; dass solche durch die sogenannte dunkle Entladung hervorgerufen wird, haben Dehérain und Maquenne¹⁾, sowie A. W. von Hofmann²⁾ nachgewiesen. Da aber bei den Versuchen mit *trockenen* Gasen der Wasserdampf ausgeschlossen war, muss angenommen werden, dass nicht blos der Wasserdampf, sondern die Gase Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure selbst dissociirt werden, wie auch in zwei Fällen die Bildung von Ozon, resp. Kohlenoxyd beweist.

Diese Annahme, für welche wir einen Beweis erbracht haben, ist, wie erwähnt, nicht neu, und wohl die meisten Physiker haben sich ihr jetzt angeschlossen. Wir möchten aber bei dieser Gelegenheit noch eine schöne Beobachtung G. Meissner's der Vergessenheit entreissen, welche ebenfalls beweist, dass bei plötzlichem Eintritt oder Aufhören der dielectricischen Polarisation die Gasmoleküle dissociirt werden.³⁾ Meissner operirte mit einer Ozonröhre, und hatte das Gasquantum, welches dieselbe füllte, durch ein Schwefelsäuremanometer abgesperrt. Bei Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure erfolgte im Moment, in welchem die beiden Belegungen der Röhre geladen wurden, eine sehr rasch ver-

1) Dehérain u. Maquenne, Compt. rend. **90**. p. 895. 1881.

2) A. W. von Hofmann, Sitzungsber. der Berl. Acad. 20. Febr. 1890. p. 197.

3) G. Meissner, Abh. d. Gött. Ges. **16**. p. 98—106. 1871.

laufende kleine Druckzunahme; dieselbe Erscheinung wiederholte sich bei der plötzlichen Entladung. Meissner zeigt, dass das Phänomen nicht als eine momentan vorübergehende Wärmeausdehnung aufgefasst werden kann, und erklärt dasselbe durch die Annahme, dass „die electricische Induction quer durch ein gasiges Dielectricum von einer vollkommenen Zersetzung“ eines Theiles der Molecüle begleitet sei, welche nach Avogadro's Gesetz eine Volumenvermehrung zur Folge haben muss. Wir weisen hin auf die Verwandtschaft der Meissner'schen Erscheinung mit der von Hrn. E. Pringsheim¹⁾ gefundenen momentanen Ausdehnung des Chlorknallgases bei der Belichtung, welche ebenfalls durch die Annahme der Dissociation eines Theiles der Molecüle zu erklären ist.

Was nun die Verschiedenheiten der einzelnen reinen Gase betrifft, so fanden wir die Wirkung auf den Dampf am stärksten in Wasserstoff; weniger stark, aber doch noch stark in Sauerstoff und Kohlensäure; am schwächsten in Stickstoff. Wenn man annimmt, dass die Stärke der Spitzenwirkung durch die Mengen der ausströmenden Electricität gegeben ist, so stimmt zunächst mit unserer Beobachtung überein diejenige des Hrn. Wesendonck²⁾, welcher bei Wasserstoff eine sehr erhöhte Durchlässigkeit für electricische Glimmentladungen gegenüber Sauerstoff und Stickstoff fand. Da die Kohlensäure CO_2 durch electricische Entladungen in Kohlenoxyd CO und Sauerstoff zerlegt wird, so ist die obige Reihenfolge der untersuchten vier Gase bezüglich der Stärke des Dampfstrahlphänomens dieselbe, wie sie die Anzahl der Valenzen ergibt, welche bei völliger Dissociation zu lösen sind. Es möge bei der geringen Anzahl untersuchter Gase dahingestellt bleiben, ob dies Zufall ist oder nicht.

Einer besonderen Besprechung bedarf noch das Resultat, dass die Auslösung der Condensation auch kurze Zeit nach Aufhören der Electricisirung erfolgt, wobei zugleich an die Thatsache erinnert werde, dass die Spitze bis auf mehrere Deci-

1) E. Pringsheim, Wied. Ann. **32**. p. 384. 1887.

2) Wesendonck, Naturw. Rundschau **4**. p. 441. 1889. Originalmittheilung.

meter Entfernung vom Dampfstrahl Wirkung auf denselben ausübt. Es ist daraus mit Sicherheit zu schliessen, dass die dissociirten Molecüle, die „Ionen“, kurze Zeit hindurch isolirt existiren und kurze Wege zurücklegen können. Bei den einfachen Gasen Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff können die „Ionen“ nur entweder isolirte Atome sein, oder bei den multivalenten auch Atome, die nur durch einen Theil ihrer Valenzen miteinander verbunden sind, also Gruppen wie $-O-O-$, $-N \equiv N-$ oder $\equiv N-N \equiv$. Den isolirten Atomen oder solchen Molecülen mit freien Valenzen müssen wir also eine mehr als bloss momentane Existenz zuschreiben. Bei weitem die meisten dieser durch die Wirkung der Electricität entstehenden „Ionen“ werden sich sehr schnell wieder zu geschlossenen Molecülen vereinigen; eine relativ kleine Zahl aber wird noch kurze Zeit weiter existiren und erst nach und nach wieder die normalen Molecüle bilden. Besonders bei der Vorstellung der Ionen als isolirter Atome muss es sehr plausibel erscheinen, dass wenn nur noch relativ wenige einzelne Atome vorhanden sind, diese innerhalb der überwiegenden Anzahl geschlossener Molecüle umherfahrend verhältnissmässig lange Zeit brauchen, ehe sie sich wieder ebenfalls zu solchen zusammenfinden. Andererseits ist es auch wieder ganz natürlich, dass die „Ionen“, welche sich in sich selbst durch Wiedervereinigung neutralisiren, nur eine viel kürzere Zeit existiren, als ein anderes Agens wie der Staub, welches durch eine fremde Kraft zum Verschwinden gebracht wird, nämlich durch die Schwere, vermöge deren der Staub sich setzt. Dies steht in Uebereinstimmung mit den auf p. 181 erwähnten Versuchen über die Dauer der Wirkung des Electrisirens einerseits und der Nahrwold'schen Stauberzeugung andererseits. — Wie alle diese Vorstellungen über die „Ionen“, ihre Entstehung und ihre Wiedervereinigung, in der Helmholtz'schen electrochemischen Theorie festere und sicherer begrenzte Gestalt annehmen, zeigen die auf p. 172 gemachten Auseinandersetzungen.

Noch zwei Versuche anderer Autoren mögen erwähnt werden, welche sich darauf beziehen, dass die electrisch hervorgerufene Dissociation zu ungesättigten Atomen in Gasen nicht sofort wieder verschwindet.

J. J. Thomson hat nachgewiesen, dass Brom- und Joddampf durch electriche Entladungen theilweise dauernd dissociirt werden.¹⁾

Versuche von Naccari zeigen, dass Luft nicht bloss momentan, sondern für kurze Zeit durch den Einfluss von electricen Funken in der Weise modificirt wird, dass sie schnellere Entladung von Conductoren bewirkt.²⁾ Auch diese Beobachtung dürfte zu erklären sein durch „Ionen“, denen eine kurze Existenz zukommt. Denn wenn die Leitung der Electricität in staubfreien Gasen nur durch Ionen geschehen kann, so muss offenbar die Leitung erleichtert werden durch die Anwesenheit vorher erzeugter Ionen.

Zum Schlusse dieses Abschnittes kommen wir auf die Untersuchung der Herren P. Lenard und M. Wolff³⁾ „Ueber Zerstäuben der Körper durch das ultraviolette Licht“ zu sprechen, welche zwar nicht in unmittelbarer, aber doch in mehrfacher mittelbarer Beziehung zu unserer Arbeit steht. Lenard und Wolff gehen aus von der Thatsache, dass ultraviolettes Licht den Uebergang von negativer Electricität aus gewissen Metallen in die Luft veranlasst. Sie sind ferner der Ansicht, dass durch Nahrwold nachgewiesen sei, „kein Theilchen eines Gases wäre im Stande, irgend eine Quantität Electricität aufzunehmen“ und sprechen dann auf Grund der Nahrwold'schen Versuche über die Electricisirbarkeit des Staubes die Vermuthung aus, ultraviolettes Licht zerstäube die Körper. Bezüglich der Tragweite von Nahrwold's Beobachtungen über die Luftpolelectricität befinden sich die Herren nun, wie es scheint, in einem Irrthume, welchen Nahrwold Hrn. Narr gegenüber bereits berichtet hat.⁴⁾ Nahrwold hat, wenn er von der Electricisirbarkeit eines Gases spricht, die statische Electricisirung eines abgeschlossenen Quantum im Auge, nicht aber einzelne Gasmolecüle; er

1) J. J. Thomson, Proc. Roy. Soc. Lond. **42**. p. 343. 1887; Beibl. **12**. p. 82. 1888.

2) Naccari, Atti di Torino **24**. p. 131. 1888/89; Beibl. **13**. p. 421. 1889.

3) P. Lenard u. M. Wolff, Wied. Ann. **37**. p. 443. 1889.

4) R. Nahrwold, Wied. Ann. **34**. p. 170. 1888.

erklärt ausdrücklich, von einer Leitung oder Fortführung der Electricität durch Gase, auch wenn Staubtheilchen ausgeschlossen sind, überzeugt zu sein.

Weiterhin wenden Lenard und Wolff den Dampfstrahl an und machen den Schluss: wenn in demselben die Condensation ausgelöst wird, so ist Staub vorhanden. Durch die früheren „Versuche mit einem Dampfstrahl“ des Einen von uns war es nun schon wahrscheinlich geworden, und ist durch den ersten Theil der vorliegenden Arbeit sicher bewiesen, dass ausser Staub auch Dissociationen und Associationen die Veränderung im Aussehen des Strahles hervorbringen. Demgemäss wären auch die Schlussfolgerungen, welche die Herren Lenard und Wolff aus ihren interessanten Versuchen mit dem Dampfstrahl ziehen, zu modificiren. Nach unserer Meinung würde aus denselben zu schliessen sein, dass ultraviolettes Licht entweder Zerstäuben der bestrahlten Körper selbst, oder Dissociation der Gase an den Oberflächen jener hervorruft. Die Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten muss anderweitig geliefert werden. Das Mattwerden der von ultraviolettem Lichte bestrahlten Metallflächen¹⁾ könnte auch von Oxydation durch auftretenden dissociirten Sauerstoff herrühren. Für die Dissociation von Sauerstoff an Körperoberflächen, die von ultraviolettem Licht getroffen werden, würde folgender Versuch sprechen. In dem Focus einer Quarzlinse wurden Wurster's Tetrapapier²⁾ und Jodkaliumstärkepapier gebracht. Bei Bestrahlung mit dem Lichte eines electrischen Kohlenlichtbogens gaben beide Papiere innerhalb einer Minute die durch aktiven Sauerstoff hervorbrachten Färbungen; die letzteren traten bedeutend langsamer ein, wenn die ultravioletten Strahlen durch eine Glasplatte abgeschnitten wurden. Indessen kann hier eine directe photochemische Wirkung auf die Substanz der Reagentien vorliegen; ob Staub oder Dissociation die Wirkung der ultravioletten Strahlen erklärt, bleibt also vorläufig unentschieden.

1) Lenard u. Wolff, l. c. p. 445 u. 446.

2) Zu beziehen von Schuchardt in Görlitz, siehe C. Wurster, Chem. Ber. 19. p. 3195. 1886; 20. p. 256. 1887.

Wir selbst hatten bereits vor Publication der Versuche von Lenard und Wolff die Vermuthung, dass der Dampfstrahl reagiren werde, wenn in seiner Nähe Metalle von ultravioletttem Lichte getroffen würden. Zu dieser Vermuthung führte uns aber folgender Gedankengang. Ultravioletttes Licht bewirkt das Ausströmen negativer Electricität aus bestrahlten Körpern. Der Dampfstrahl reagirt auf ausströmende Electricität; also muss er reagiren, wenn in seiner Nähe ultravioletttes Licht auf Körperoberflächen fällt — vorausgesetzt, dass genügend viel Electricität ausströmt.

Bei dieser Schlussfolge kommt weder die Frage in Betracht: wie kann Electricität in Luft ausströmen? noch die andere Frage: wie wird im Dampfstrahl die Condensation durch Electricität ausgelöst? Es liegt daher in dieser Ueberlegung, deren Bestätigung uns durch die Versuche der Herren Lenard und Wolff gebracht wurde, durchaus nichts Neues oder Hypothetisches.

III. Ueber „Ionen“ bei chemischen Processen und ihre Wirkung auf den Dampfstrahl.

Dass die schnellen Verbrennungen, also die Flammen, durch relativ weite Entfernungen und Zeiten den Dampfstrahl beeinflussen, wurde durch den Einen von uns bereits früher gezeigt. Ferner wurde damals schon berichtet, dass auch „nichtleuchtend“ durch Katalyse am Platinnetz verbrannte Gase in Bezug auf den Dampfstrahl aktiv werden; endlich dass glimmende organische Körper dieselbe Wirkung haben. Wie wir uns überzeugt haben, finden diese Wirkungen nicht nur beim Wasserdampf, sondern ebenso bei allen anderen untersuchten Dämpfen statt. Betreffs jener Fälle wurde gezeigt, dass ihre Wirkung auf den Dampf nicht durch Staub oder das Auftreten fester Verbrennungsproducte erklärt werden könne. Nach den Versuchen des ersten Theiles der vorliegenden Arbeit ist also zu schliessen, dass im Dampfstrahl chemische Processe stattfinden. Es wurde früher schon die Ansicht ausgesprochen, dass von dem Orte der Verbrennung her, also in dem wichtigsten der angeführten Fälle, dass aus der Flamme „noch dissociirte, ungesättigte Molecüle hinausdiffundiren, und sich erst ausserhalb der Flamme gegen-

seitig treffen und sättigen, dass dort also noch ähnliche Processe wie in der Flamme selbst auftreten.“ Hierin würden die chemischen Umbildungen im Dampfstrahle selbst bestehen, und durch die molecularen Erschütterungen, welche sie erzeugen, würde die Condensation ausgelöst werden.

Die Annahme, dass dissociirte ungesättigte Atome oder Atomgruppen mit freien Valenzen von der Flamme her auf ziemlich beträchtliche Entfernungen hin diffundiren und kurze Zeit isolirt bestehen können, erscheint ganz unbedenklich, nachdem die Versuche des zweiten Theiles dieser Arbeit den sicheren Nachweis geliefert haben, dass solchen dissociirten Molecülen eine längere, als bloß momentane Dauer zuzuschreiben ist. In jenem Falle war die Dissociation hervorgerufen durch electriche Kräfte; hier ist sie hervorgerufen durch einen chemischen Process, denjenigen der Verbrennung. Jeder chemische Process besteht in einer mindestens momentanen Dissociation der Molecüle, welcher in der Regel sofort die Wiedervereinigung zu neuen geschlossenen Molecülen folgt. Man hat sich aber vorzustellen, dass unter Umständen auch die in der ersten Phase des Processes auftretenden ungesättigten Atomgruppen bei besonders heftiger Molecularbewegung des chemischen Processes auseinander geschleudert werden und in gleicher Weise, wie auf p. 173 für die durch electriche Kräfte dissociirten Molecüle ausgeführt, eine kurze Zeit isolirt in der überwiegenden Anzahl geschlossener Molecüle umherfahren, bis sie sich wieder zu ebensolchen vereinigen.

Dabei wird man sich vorzustellen haben, dass die dissociirten Theilmolecüle sich in demselben Zustande befinden, in welchem sie nachher in der Verbindung weiter bestehen werden, also Stücke des Molecüls der entstehenden Verbindung sind.

Diese Vorstellungen gewinnen wiederum festeren Boden, wenn wir, wie auf p. 172, dieselben im Sinne der Helmholtz'schen Theorie ausdrücken. Betrachten wir die Verbrennung von Wasserstoff. Aus den neutralen Molecülen $(H+)(-H)$ und $(O \frac{+}{2})(\frac{-}{2}O)$ gehen schliesslich Molecüle $(H+)(-O-)(+H)$ hervor. Hierzu ist erforderlich erstens Trennung der zu je zweien verbundenen Wasserstoff- und

Sauerstoffatome. Zweitens werden alle H-Atome ihre schwach angezogene negative Ladung an O-Atome abgeben und dafür die stärker angezogene positive Ladung erhalten, während die O-Atome ihre schwach angezogene $+E$ abgeben und dafür die stärker angezogene $-E$ erhalten. Bei diesem Austausch leisten die Anziehungskräfte zwischen den ponderablen Atomen und den Electricitäten positive Arbeit, und dieser Act würde der chemischen Wärmeentwicklung in der Flamme entsprechen. Die aus der Flamme hinausgeschleuderten ungesättigten Molecüle würden demnach einerseits ($H+$), andererseits ($-O-$) und ($H+)(-O-)$ sein, wobei vielleicht auch als Zwischenproducte mit vollständigem Austausch der Ladungen solche wie ($H+)(-O+)$ und ($-O+$) vorkommen könnten. Nothwendig ist für die Erklärung unserer Erscheinungen diese Beziehung auf die Helmholtz'sche Theorie nicht; aber sie gewährt bessere Anschauung.

Im Sinne der electrochemischen Theorie sind nun ferner die Molecüle mit freien Valenzen zugleich die Träger überschüssiger Aequivalente positiver oder negativer Electricität, und als solche vermitteln sie die Leitung der Electricität durch Gase, ganz analog den „Ionen“ der Electrolyte, während geschlossene, neutrale Molecüle einen Transport von Electricität nicht hervorbringen können, da in ihnen sich stets gleiche Zahlen entgegengesetzter Aequivalente von Electricität befinden. Die Anwesenheit solcher „Ionen“ in den Flammengasen, auch seitlich und über der Flamme bis in ziemliche Entfernung von derselben, hat aber Hr. W. Giese durch Versuche über das electrische Leitungsvermögen der Flammengase nachgewiesen.¹⁾ Dieser Nachweis bestätigt also unsere Annahme, dass die ungesättigten Molecüle aus der Flamme heraus diffundiren können.

Bei jedem Oxydationsprocesse ist nun der Sauerstoff der Luft theilhaftig, und seine Dissociation manifestirt sich in seiner sogenannten Activirung. Die starken Oxydationen, welche in solchen Fällen auftreten, die Bildung von Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und salpetriger Säure in der umgebenden Luft, haben die Chemiker zu der Annahme veranlasst,

1) W. Giese, Wied. Ann. 17. p. 236 u. 519. 1882; 38. p. 403. 1889.

dass bei diesen Processen wenigstens in statu nascendi eine dritte, vom Ozon verschiedene, Form des Sauerstoffes, der „active“ Sauerstoff, existire, die ähnlich wie nascirender Wasserstoff bedeutend kräftigere Reactionen hervorzubringen vermöge, als der gewöhnliche Sauerstoff und das Ozon.

Man hat sich den „activen“ Sauerstoff als isolirte Atome mit zwei freien Affinitäten oder als Atomgruppe vorgestellt, bei welcher nur eine der Sauerstoffvalenzen ungesättigt ist.¹⁾ Solche Atomgruppen wären z. B. $H-O-$ oder $H-O-O-$ oder auch zwei nur mit einer Valenz aneinander haftende Sauerstoffatome: $-O-O-$.

Während aber die Chemiker dem „activen Sauerstoff“ meist nur eine momentane Dauer zugeschrieben haben, hat aus physikalischen Gründen schon vor langer Zeit Clausius²⁾ die Existenz dissociirter Atome für Sauerstoff wenigstens als Uebergangsform von kurzer Dauer postulirt.

Es erscheint uns als sehr wahrscheinlich, dass unter den „Ionen“, auf deren Rechnung die Action der Flammengase auf den Dampfstrahl geschrieben wurde, sich auch „activer Sauerstoff“, also im allgemeinsten Falle Atomgruppen mit freien Sauerstoffvalenzen, vielleicht auch isolirte Sauerstoffatome befinden. Dieselben könnten entweder durch ihre Wiedervereinigung mit anderen Ionen, wie oben angenommen, die Condensation auslösen, oder aber auch durch Oxydationen, welche sie mit der Substanz des Dampfstrahles (zu Wasserstoffsuperoxyd, resp. Essigsäure beim Alkoholdampf etc.) oder mit den Bestandtheilen der Atmosphäre (zu salpetriger Säure etc.) vollziehen.

Den früher gegebenen Beispielen der schnellen Verbrennung reihen wir zunächst ein anderes an, das chemisch vielfach untersucht ist, nämlich die spontane langsame Verbrennung feuchten *Phosphors*. Es ist bekannt, dass in der Nähe desselben Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und salpetrige Säure auftreten, dass also auch in der umgebenden Atmosphäre lebhafte Processe vor sich gehen; insbesondere ist die Acti-

1) Hoppe-Seyler, Ztschr. f. physiol. Chem. 10. p. 37. 1885, 86.

2) Clausius, Vierteljahresber. d. Naturf.-Ges. in Zürich 8. p. 345.

virung des Sauerstoffes auch durch die Oxydation gleichzeitig übergeleiteten Kohlenoxyds zu Kohlensäure nachgewiesen.¹⁾ Wie zu erwarten, reagirte in der That der Strahl von Wasserdampf auf ein in mehreren Decimeter Entfernung befindliches Phosphorstück ausserordentlich stark, schwächer auch die Dampfstrahle von Alkohol, Anilin, Ameisen- und Essigsäure. Dagegen die dicken weissen Nebel, die sich über feuchtem Phosphor bilden, zeigten, nach Absperrung des Phosphors durch Wasser in den Dampfstrahl hineingeblasen durchaus keine Wirkung auf denselben; es kann also nicht irgend eines der fertigen Oxydationsproducte des Phosphors den Anlass zur Condensation geben. Dass aber in den Dämpfen, welche ein feuchtes Phosphorstück umgeben, sich wirklich noch unfertige Verbrennungsproducte befinden, wird auch durch das Leuchten jener Dämpfe wahrscheinlich gemacht. Das Leuchten eines mehrere Decimeter unter den Dampfstrahl gehaltenen Phosphorstückes gibt genügend Licht, um in einem übrigens dunkeln Zimmer erkennen zu können, ob eine Wirkung stattfindet. In diesem Falle sieht man, dass die leuchtenden Dämpfe sich um den Phosphor lagern, ohne in die Höhe nach dem Dampfstrahl hin zu steigen. Man kann dieselben sogar durch einen Luftstrom ganz zur Seite blasen, ohne dass die kräftige Wirkung auf den Dampfstrahl merklich schwächer würde. Das wirksame Agens diffundirt also jedenfalls mit einer beträchtlichen Geschwindigkeit, welche gross ist gegen die des Luftstromes.

Auch *Kalium* und *Natrium* in Berührung mit Wasser verbrennend haben auf grössere Entfernung hin Wirkung auf den Dampfstrahl. Wir überzeugten uns hier, ebenso wie beim Phosphor, dass die auftretenden Nebel, welche wohl aus fein vertheiltem K-, resp. Na-Oxyd oder -Hydroxyd bestehen, an und für sich unwirksam sind. Es ist bekannt, dass auch K und Na bei ihrer langsamen Selbstoxydation auf frischen Schnittflächen leuchten²⁾; alle Verhältnisse sind also den bei der Verbrennung des Phosphor besprochenen ganz analog. [Mit Petroleum benetztes K und Na wirkten nur in unmittelbarer Berührung mit dem Dampfstrahl.]

1) E. Baumann, Chem. Ber. 16. p. 2146. 1883.

2) Baumhauer, Jahresber. d. Chem. 1867. p. 126.

Bei allen Oxydationen in atmosphärischer Luft treten so viele Producte auf, dass es schwer oder unmöglich sein dürfte, durch Ausschluss aller anderen Ursachen den experimentellen Nachweis zu liefern, dass die Wirkung auf den Dampfstrahl nur durch die Ionen (speciell den activen Sauerstoff) erklärt werden kann. Aber von drei Substanzen wenigstens, welche immer, oder fast immer bei Verbrennungen in Luft auftreten, lässt sich der Nachweis liefern, dass sie auf den Dampfstrahl keine Action ausüben, nämlich vom Ozon, von der salpetrigen Säure und vom Wasserstoffsuperoxyd.

Die Unwirksamkeit von *salpetriger Säure* war leicht nachzuweisen: mischt man eine wässrige Lösung von Natriumnitrit mit verdünnter Schwefelsäure, so entwickelt sich salpetrige Säure, welche theils als Hydrat in Lösung bleibt, theils als Anhydrid N_2O_3 flüchtig wird; die entweichenden, stark riechenden Dämpfe sind durchaus unwirksam.

Zweitens das *Wasserstoffsuperoxyd*. Auf die käufliche wässrige Lösung von 10 Volumprocent Gehalt reagirt der Dampfstrahl in keinerlei Weise, auch nicht, wenn dieselbe in dem Strahl zerstäubt wird. Es findet aber anscheinend eine Verdampfung von Wasserstoffsuperoxyd aus solcher Lösung statt, wie folgender Versuch beweist. Giesst man auf den Boden einer Flasche H_2O_2 -Lösung, und hängt in diese Flasche hinein ein kleines Gläschen mit einer Lösung von Titansäure in etwa 60 procentiger Schwefelsäure¹⁾, so zeigt diese schon nach drei Tagen deutlich, nach acht Tagen stark die durch H_2O_2 erzeugte Gelbfärbung. (Hiermit ist aber noch nicht bewiesen, dass Wasserstoffsuperoxyd unzersetzt aus der wässrigen Lösung verdampft war; sondern ebenso gut kann dasselbe bei der Verdunstung zerfallen und eines seiner Zersetzungsproducte, etwa activer Sauerstoff, das gelb gefärbte Titansuperoxyd in der Titansäurelösung bilden.) — Um noch sicherer zu gehen, haben wir uns nicht mit der käuflichen Verdünnung begnügt, sondern haben dieselbe im Vacuum concentrirt. Eine Schale mit einer kleinen Menge der Wasserstoffsuperoxydlösung wurde zusammen mit einer Schale concentrirter Schwefelsäure unter die Glocke der Luftpumpe gebracht.

1) F. Richarz, Wied. Ann. 31, p. 916. 1887.

Alle paar Tage wurde die Lösung auf ihr Verhalten gegen den Dampfstrahl geprüft. Wir setzten den Versuch solange fort, bis die Lösung vollständig verdunstet war. Zum Schluss hatten wir es dann jedenfalls mit sehr hoch concentrirtem Wasserstoffsuperoxyd zu thun. Niemals aber war die geringste Wirkung auf den Dampfstrahl vorhanden.

Was nun endlich das *Ozon* betrifft, so konnte dessen Unwirksamkeit mit Hülfe des auf p. 170 beschriebenen Ballons (Fig. 1) nachgewiesen werden. An Stelle der Trichter-röhre *e, f, g* wurde durch den Pfropf eine Glasröhre geführt, welche zur Einleitung ozonisirten Sauerstoffes diente. Gewöhnlicher, aus Braunstein entwickelter, chlorfreier Sauerstoff wurde in einer Siemens'schen Ozonröhre stark ozonisirt, dann zur Entfernung des Staubes durch einen Wattepfropf geleitet. Alle Röhren, durch welche der ozonisirte Sauerstoff ging, waren direct aneinander geschmolzen, sodass keine Berührung mit Kautschuk stattfand. Die Unterseite des Kautschukpfropfes, welcher den Hals des Ballons verschliesst, wurde dick mit Paraffin überzogen. Die Füllung des Ballons geschah in der analogen Weise, wie auf p. 170 beschrieben; derselbe wurde zuerst mit Wasser gefüllt und der Hahn *c* geschlossen; wenn alsdann das Wasser durch *h* abliefe, strömte durch die Röhre, welche an Stelle von *e, f, g* eingeführt war, staubfreier, ozonhaltiger Sauerstoff ein. Es empfiehlt sich, den Ballon nach dieser Füllung längere Zeit, etwa zwölf Stunden, ruhig stehen zu lassen. Alsdann ist der Dampfstrahl in demselben ebenso vollkommen unsichtbar, wie bei filtrirter Luft. Der erstickend starke Geruch und die intensive Reaction auf Jodkaliumstärkepapier bewiesen nach dem Oeffnen der Flasche den starken Gehalt an Ozon. Fertiges Ozon ist also auf den Dampfstrahl durchaus unwirksam. Von diesem Resultate wurde bereits auf p. 167 und 175 Gebrauch gemacht.

Es ist zu bemerken, dass häufig, aber nicht immer, der Dampfstrahl in dem ozonhaltigen Sauerstoff sichtbar war, wenn derselbe frisch bereitet war. Wir werden auf diese Thatsache noch zurückkommen (p. 198). Die Sicherheit des obigen Resultates wird durch dieselbe nicht berührt.

Wenn nun also auch nachweisbar ist, dass fertige salpetrige Säure, Wasserstoffsuperoxyd und Ozon die Condensation nicht auslösen, so treten bei jeder Oxydation doch noch soviel andere Producte auf, dass der Nachweis nicht mit Sicherheit zu liefern ist, dass es hierbei gerade die „Ionen“ sind, welche das Dampfstrahlphänomen hervorbringen. Wir glauben aber, dass dies sehr wahrscheinlich erscheint, wenn man zu den vorstehenden Versuchen hinzunimmt, dass sicher bei den *electrischen* Processen die „Ionen“ die Ursache der Erscheinung sind und dass ihre Existenz in den Flammengasen auch ausserhalb der Flamme von Hrn. W. Giese nachgewiesen ist.

Abgesehen von der Erklärung: die Thatsache steht fest, dass bei schnellen und langsamen Verbrennungen ein Agens gebildet wird, welches die Condensation auslöst und welches nicht sofort nach Beendigung der erzeugenden Processe verschwindet. Nun finden so häufig Oxydationen in so mannigfacher Weise statt, dass die Annahme wohl gerechtfertigt sein dürfte, das eben bezeichnete Agens, welches bei jenen Processen gebildet wird, befinde sich fast immer in geringer Menge in der Luft. Wir halten es daher wohl für möglich, dass ebenso gut wie auf Staub, auch auf die Anwesenheit dieses Agens diejenige schwache Condensation zurückgeführt werden kann, welche im Dampfstrahl in der freien Luft eintritt. Wenn man annimmt, dass das Agens eben die „Ionen“ sind, so lässt sich die Wirkung des „Filtrirens“ ebenso gut erklären, wie für Staub.¹⁾

Während das *Ozon* an und für sich, wie wir zeigten, unwirksam ist, tritt bei der *Zerstörung* desselben ein dem Dampfstrahl gegenüber sehr stark wirksames Agens auf. Diese Beobachtung rührt im wesentlichen schon von G. Meissner her.²⁾ Derselbe hat bereits vor vielen Jahren folgende Thatsache nachgewiesen.

1) R. v. Helmholtz, l. c. p. 16 u. 17.

2) G. Meissner, Untersuchungen über den Sauerstoff. Hannover 1863. Neue Untersuchungen über den electrisirten Sauerstoff. Abh. d. Götting. Gesellsch. 14. 1889.

Wenn man völlig getrockneten Sauerstoff in einer Siemens'schen Ozonröhre der sogenannten „dunklen electrischen Entladung“, d. h. der fortwährenden Umkehr der dielectrischen Polarisation aussetzt und ihn dann durch gewisse Reductionsmittel, wie Jodkalium, Pyrogallussäure, Ferrocyankalium, mangansaures Kalium u. a. streichen lässt, so wird ein Bestandtheil desselben, das Ozon, wie bekannt, von letzteren zurückgehalten, resp. zerstört; der hindurchtretende Theil aber vermag mit nahe gesättigtem Wasserdampf Nebel zu bilden und unterscheidet sich dadurch von gewöhnlichem Sauerstoff. Meissner schloss daraus, dass in der Ozonröhre während der Ozonbildung noch eine dritte Sauerstoffmodification entstehe, welche er für identisch hält mit Schönbein's Antozon. Spätere wollten diese Wirkung theils der im Jodkalium gebildeten Jodsäure zuschreiben, was indessen von Meissner selbst leicht widerlegt wurde. Theils suchten sie, wie Engler und Nasse¹⁾, zu beweisen, dass das nebelbildende Agens erst in den Reductionsvorlagen während der Zerstörung des Ozons gebildet wurde und nichts anderes sei, als Wasserstoffsuperoxyd. Den ersten Theil dieser Behauptung halten wir in der That für bewiesen durch die Versuche von Engler und Nasse; den zweiten Theil aber keineswegs. Zunächst ist ihre Annahme, dass bei der Zerstörung des O_3 in gewissen wässrigen Lösungen nur dampfförmiges H_2O_2 , kein flüssiges, gebildet werde, sehr gezwungen. Ferner constatirten Engler und Nasse selbst eine ganze Reihe auffälliger Unterschiede zwischen dem bekannten, in Lösung befindlichen H_2O_2 und dem hier, wie sie annehmen, im Sauerstoffstrom gasförmig übergehenden. Das letztere wird nämlich durch Substanzen, die ersteres sofort zersetzen, theils gar nicht, theils sehr allmählich angegriffen, sodass zur Zerstörung desselben ausdrücklich Vorlagen von $\frac{1}{2}$ bis $1\frac{1}{2}$ m Länge gebraucht wurden, die theilweise sogar mit Glaskugeln gefüllt waren. Wenn Engler und Nasse in dem Condensationswasser, welches sich in ihren auf -20° gekühlten Vorlagen ansammelte, H_2O_2 nachweisen konnten, so beweist dies keineswegs, dass

1) Engler u. Nasse, Lieb. Ann. 154. p. 215. 1870.

dasselbe als solches in die Vorlage eingetreten und dort condensirt sei, sondern dasselbe kann ebenso gut in der Vorlage durch Einwirkung des activen Sauerstoffs auf Wasserdampf gebildet sein; diese Annahme, der wir uns anschliessen, macht Meissner, welcher von seinen „Antozonnebeln“ bereits selbst gefunden hatte, dass dieselben H_2O_2 -Reaction zeigen.

Vor allem aber unterliessen Engler und Nasse, die wichtigste Annahme ihrer Erklärung, nämlich dass Wasserstoffsuperoxyd nebelbildende Eigenschaften habe, direct zu controlliren. Unsere auf p. 193 beschriebenen Versuche zeigen, dass dies in der That nicht der Fall ist.

Wir vermutheten, dass ein Agens, welches — wie Meissner's „Antozon“ — in nahezu gesättigtem Wasserdampf permanente Nebel erzeugt, a fortiori in dem übersättigten Wasserdampfstrahl Condensation auslösen würde, und dies bestätigte sich. Ein Strom trockenen, reinen Sauerstoffs wurde in einer Siemens'schen Ozonröhre stark ozonisirt. Zwischen der Ozonröhre und dem Dampfstrahl wurde ein Pappschild angebracht, durch welchen eine an die Ozonröhre angeschmolzene Glasröhre hindurchführte. Wenige Millimeter vor der Oeffnung *r* der letzteren befand sich der Dampfstrahl und zwar *seine* Ausströmungsöffnung ein wenig tiefer als die Röhrenöffnung *r*. Der ozonisirte Sauerstoffstrom wirkte auf denselben unter diesen Bedingungen bei reiner Atmosphäre durchaus nicht. Wird nun aber zwischen die Röhrenöffnung *r* und den Dampfstrahl ein Streifen Jodkaliumstärkepapier oder ein kleiner, trockener Jodkaliumkrystall oder ein Stück Kautschuk oder irgend ein anderer Desozonisor gebracht, so tritt das Strahlphänomen in der denkbar stärksten Form ein.¹⁾

Man kann den Ozonstrom durch Jodkaliumlösung hindurchgehen lassen, sodass das Gas beim Austritt vollständig ozonfrei ist, wie durch Jodkaliumpapier controllirt werden kann; es zeigt dann sehr starke Wirkung auf einen

1) Bei der Zerstörung trockenen Ozons durch trockenes Jodkalium oder trockenen Kautschuk kann kein Wasserstoffsuperoxyd gebildet werden; dies beweist also nochmals, dass die Ansicht von Engler und Nasse irrig ist.

Dampfstrahl sowohl von Wasser als auch von siedendem Alkohol.

Wir finden also, wenn trockenes, reines Ozon durch verschiedene reducirende Mittel zerstört wird, bildet sich ein auf den Dampf wirksames Agens. Wir sehen keine andere Möglichkeit einer Erklärung, als die Annahme, dass auch hier Ionen auftreten. Wenn eine reducirende Substanz auf O_3 wirkt, so muss der erste Vorgang derjenige sein, dass der Desozonisorator durch seine Verwandtschaft zum Sauerstoff das Ozonmolecül sprengt und eine der Sauerstoffvalenzen für sich beansprucht, sodass also momentan eine Atomgruppe $R-O-O-O-$ existiren muss. Von den drei Sauerstoffatomen des Ozons wird aber dauernd nur 1 oder 2 in das Oxydationsproduct eintreten, sodass in der nächsten Phase des Processes Gruppen: $-O-O-$ oder isolirte Sauerstoffatome frei werden. Die meisten dieser frei werdenden Atome und ungesättigten Molecüle werden sich dann in der dritten Phase des Processes zu neutralen Sauerstoffmolecülen $O=O$ vereinigen. Wir glauben aber annehmen zu dürfen, dass einzelne der isolirten Atome oder der Atompaare, welche nur mit einer Valenz verknüpft sind, länger als nur momentan existiren. Wir sind der Ansicht, dass diese „Ionen“, welche hier mit dem „activen Sauerstoff“ identisch sind, in den Dampf gelangen und die Condensation desselben auslösen; eine andere Erklärung vermögen wir nicht zu finden.

Aus der Wirksamkeit, welche ozonhaltiger Sauerstoff durch reducirende Mittel annimmt, glauben wir auch die auf p. 194 erwähnte Beobachtung erklären zu können, dass häufig der Dampfstrahl in dem Ballon (Fig. 1) sichtbar war, wenn derselbe mit frisch ozonisirtem Sauerstoff gefüllt war. Das Ozon musste zur Beseitigung etwaigen Staubes durch einen Wattepfropf hindurchgehen; vielleicht wirkte die Watte selbst oder eine geringe Verunreinigung derselben auf einen Theil des O_3 zerstörend und erzeugte so das auf den Dampf active Agens. Wurde die Watte entfernt, so zeigte sich ebenfalls das frisch bereitete O_3 häufig als wirksam; dann war ja aber auch die Anwesenheit von Staub nicht ausgeschlossen. Unserer Meinung nach wird durch eine ähnliche Wirkung des Staubfilters auch die Beobachtung von Hrn. Mascart zu erklären

sein, welcher stark ozonisirte, filtrirte oder nicht filtrirte Luft auf den Dampf wirksam fand.¹⁾

Stets aber constatirten wir, dass der filtrirte ozonhaltige Sauerstoff nach einiger Zeit in dem Ballon jegliche Action auf den Dampfstrahl verloren hatte. Dies entspricht der von Meissner „Abklingen“ seines „Antozon“ genannten Thatsache. Sie erklärt sich unserer Meinung nach dadurch, dass der „active Sauerstoff“ nach einiger Zeit verschwindet, indem er O_2 oder O_3 oder mit Wasserdampf Wasserstoffsuperoxyd bildet; alle drei sind für die Condensation indifferent.

Besonders zu erwähnen ist noch ein sehr merkwürdiges Verhalten, welches Ozon in der Atmosphäre unter Umständen zeigt, und welches uns lange verhinderte, über sein Verhalten gegen den Dampfstrahl zu voller Klarheit zu gelangen. Wird der letztere nicht, wie auf p. 197 angegeben, dicht an die Röhrenöffnung r gebracht, aus welcher der trockene, reine, ozonisirte Sauerstoff in die Atmosphäre ausströmt, sondern in einige Entfernung, etwa 1 dcm von derselben, so zeigt sich meist, aber nicht immer, condensirende Wirkung, welche manchmal recht kräftig ist. Wir vermutheten, dass diese Wirkung hervorgebracht werde durch einen chemischen Process, welchen das Ozon mit einem in geringer und wechselnder Menge vorkommenden Bestandtheil der Atmosphäre vollzieht. Alsdann würde sich der obige Verhalt folgendermassen erklären. Dicht an der Röhrenöffnung r hat der ozonhaltige Sauerstoffstrom sich noch nicht mit der Atmosphäre gemischt und zeigt daher keine Auslösung der Condensation. In einigem Abstände von der Oeffnung r haben sich aber Ozon und Atmosphäre gemischt, und wenn einer der Bestandtheile der letzteren mit O_3 in chemische Action tritt, so muss dieser Process auf den Dampfstrahl wirken, entweder an und für sich, oder dadurch, dass infolge desselben desozonisirter Sauerstoff auftritt, welcher, wie wir gesehen haben, condensirende Eigenschaft besitzt.

In der That werden nun mehrere der untergeordneten

1) Versuche von Mascart, angeführt von Coulier, Journ. de pharm. et d. chim. (4) 22. p. 165. 1875.

Bestandtheile der Atmosphäre von Ozon oxydirt. Zunächst die salpetrige Säure zu Salpetersäure; sodann das Ammoniak zu salpetriger Säure und Salpetersäure; endlich etwaiser organischer Staub. Die starke Wirkung auf dem Dampfstrahl, welche Ozon und Ammoniak beim Zusammentreffen ausüben, wurde bereits im ersten Theile dieser Arbeit beschrieben.

Wenn man bedenkt, dass unter der Kochflasche, welche uns unser Reagens, den Dampf, lieferte, stundenlang ein grosser Bunsenbrenner brannte, so wird man sicher sein, dass die Luft in unserem Arbeitszimmer salpetrige Säure und Ammoniak enthielt. In der That, wenn die Wirksamkeit des Ozon auch auf den in einigem Abstände von der Ausströmungsöffnung r befindlichen Strahl nicht vorhanden war, so war dies immer nur zu Beginn der Arbeitsstunden. — Die folgenden Versuche unterstützen unsere Erklärung.

Wenn das Phänomen in der angegebenen Weise vorhanden ist, so kann man erzielen, dass es auch schon eintritt, wenn der Dampfstrahl sich unmittelbar vor der Ausströmungsöffnung r befindet; man braucht nur in die Röhre, welche der Sauerstoff nach der Ozonisirung durchläuft, durch eine seitliche Oeffnung Luft einzublasen, dann tritt die erforderliche Mischung mit Luft schon in der Röhre ein, während sie sonst erst vor der Röhrenmündung r eintreten kann. — Die Wirksamkeit des Ozon auf den entfernten Dampfstrahl konnte mehrfach sehr vermindert oder ganz aufgehoben werden, wenn in der Nähe grosse, flache Schalen mit Salzsäure aufgestellt wurden. Dies spricht für Ammoniak. — Wenn die Zimmerluft von einer solchen Beschaffenheit war, dass Ozon in keinerlei Weise wirkte, so konnte durch Verspritzen von etwas Ammoniak erreicht werden, dass die Action auf den Dampfstrahl vorhanden war, wenn derselbe etwa 1 dem von der Ausströmungsöffnung entfernt war, aber nicht vorhanden war, wenn derselbe sich dicht vor r befand: also eine getreue künstliche Hervorrufung desselben Verhaltens.

Hierdurch wird, wie uns scheint, bewiesen, dass ein Bestandtheil der Atmosphäre die beschriebene eigenthümliche

Wirksamkeit des Ozon verursacht, und wahrscheinlich gemacht, dass Ammoniak an derselben theilhaftig ist.

Wir haben nun weiterhin noch einen Fall untersucht, in welchem das mindestens momentane Auftreten von freien „Ionen“ in Flüssigkeiten sicher feststeht, nämlich die *Electrolyse*. Es ist nicht undenkbar, dass bei der lebhaften Molecularbewegung, welche bei der Electrolyse an den Electroden stattfindet, auch in das entweichende Gas freie Ionen mitgerissen werden, deren Anwesenheit durch den Dampfstrahl nachweisbar wäre. Wir wählten zur Prüfung die Electrolyse verdünnter Schwefelsäure. Das Resultat, welches wir fanden, war das folgende. Unter den Umständen, unter welchen in der Flüssigkeit an der Anode Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird, welche Umstände von dem einen von uns näher untersucht worden sind ¹⁾, findet starke Wirksamkeit des electrolytischen Sauerstoffs auf den Dampfstrahl statt; unter allen anderen Umständen dagegen nicht; sowohl der Wasserdampfstrahl als auch derjenige aus absolutem Alkohol reagirten in jenem Falle. Wir konnten nachweisen, dass die Wirkung nicht herrührte von thermischen Einflüssen, von der gebrauchten Schwefelsäurelösung, von der gleichzeitig auftretenden Ueberschwefelsäure. Dass die Wirkung nicht von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd, einzeln genommen, herrühren konnte, wussten wir bereits aus den früheren Versuchen. Auch hier schien uns daher nur die Annahme übrig zu bleiben, dass in dem electrolytischen Sauerstoff unter den bezeichneten Bedingungen sich „Ionen“ befinden, welche die Condensation im Dampfe auslösen. Ueber den Ursprung dieser „Ionen“ kann man aber hier verschiedener Ansicht sein. Es wäre möglich, dass dieselben einzelne der an der Electrode mindestens momentan auftretenden freien Ionen sind. Es ist aber auch folgende Erklärung möglich. In den wirksamen Fällen steigen die entweichenden ozonhaltigen Sauerstoffbläschen durch wasserstoffsuperoxydhaltige Säure hindurch empor. Nun wird bekanntlich Ozon durch Wasserstoffsuperoxyd zerstört. Also kann hier

¹⁾ F. Richarz, Wied. Ann. 24. p. 183. 1885; 31. p. 912. 1887. Chem. Ber. 21. p. 1669. 1888.

dieselbe Art der Wirkung statthaben, wie in den behandelten Fällen der Desozonisation: bei der Zerstörung des Ozon durch das Wasserstoffsuperoxyd werden „Ionen“, nämlich activer Sauerstoff, gebildet und diese gelangen in dem electrolytischen Sauerstoffgas bis in den Dampfstrahl, wo sie in der früher besprochenen Weise die Condensation auslösen. Dass ein ozonisirter Sauerstoffstrom nach dem Hindurchleiten durch Wasserstoffsuperoxyd die Meissner'schen Antozonnebel bildet, ist in der That auch schon durch Engler und Nasse ¹⁾ nachgewiesen.

Fassen wir das Resultat des dritten Theiles unserer Arbeit zusammen, so können wir dasselbe dahin aussprechen, dass die Wirkung auf den Dampfstrahl bei den chemischen Processen der schnellen und langsamen Verbrennung, sowie bei der Zerstörung des Ozon höchst wahrscheinlich zu erklären ist durch das Auftreten von „Ionen“, d. h. Atomgruppen mit freien Valenzen, welche kurze Wege zurücklegen und kurze Zeit existiren können, mindestens so lange, um vom Orte ihrer Entstehung in den Dampfstrahl gelangend, Condensation in demselben auszulösen.

Die Existenz solcher „Ionen“ in den Flammgasen ist von Hrn. Giese auf anderem Wege nachgewiesen worden. Bei den *electricen* Processen in Gasen konnten wir nach den im zweiten Theile beschriebenen Versuchen über das Verhalten des Dampfstrahles mit Bestimmtheit das Auftreten der Ionen behaupten. Daher erscheint ihre Annahme und die Zurückführung der condensirenden Wirkung auf dieselben auch bei den betrachteten chemischen Processen als unbedenklich und sogar höchst wahrscheinlich.

1) Engler u. Nasse, l. c. p. 222.

II. *Stehende Lichtwellen* *und die Schwingungsrichtung polarisirten Lichtes;* *von Otto Wiener.*

(Im Auszug mitgetheilt auf der 62. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte 1889.¹⁾)

(Hierzu Taf. II.)

Bei der Untersuchung electrodynamischer Wellen im Luftraume²⁾ hat Hertz in einfacher Weise die durch Reflexion eintretende Phasenänderung der electrischen Schwingungen bestimmt, indem er die einfallende und reflectirte Welle zur Interferenz brachte und damit die Erscheinung stehender electrischer Wellen dem Experiment unterwarf. Die entsprechende Frage in der Optik, nach der Phasenänderung des Lichtes bei senkrechter Reflexion, hatte bis jetzt immer noch keine entscheidende Antwort gefunden.³⁾ Da dieselbe mich schon früher beschäftigte, so erweckte die Hertz'sche Untersuchung in mir den Wunsch, auf gleichem Wege, d. h. gleichfalls mit Hülfe stehender Wellen, die optische Streitfrage zur Entscheidung zu bringen.

Stehende Lichtwellen waren aber bisher dem Experiment noch nicht zugänglich gemacht. Ich dachte also darüber nach, ob dies nicht auf irgend eine Weise zu ermöglichen sei. Wie zu der Erforschung stehender electrodynamischer Wellen von Hertz eine Strombahn mit eingeschalteter Funkenstrecke, und wie für die Messung stehender Luftwellen von Kundt ein leicht bewegliches Pulver angewendet worden war, so kam es für den Nachweis stehender Lichtwellen nur darauf an, ein geeignetes Anzeichen dafür zu finden, dass an einem gegebenen Ort eine Lichtbewegung vorhanden sei.

Von den uns bekannten Verfahren, Lichtbewegung objectiv nachzuweisen, wie durch Wärmewirkung, Fluorescenz, Hauchbilder und durch chemisch-photographische Wirkung schien mir die letzte am geeignetsten.

1) Tageblatt der Versammlung p. 209.

2) H. Hertz, Wied. Ann. **34**. p. 609. 1888.

3) Vgl. die Anmerkung in § 6. p. 237.

Die gebräuchlichen Gelatineplatten freilich konnten für den vorliegenden Zweck nicht in Frage kommen. Denn, abgesehen von ihrer Undurchsichtigkeit, zählt die Dicke einer solchen Platte nach Hunderteln eines Millimeters¹⁾, während der Abstand zweier aufeinander folgenden Schwingungsknoten einer stehenden Lichtwelle sich nach Zehntausendteilen berechnet. Es könnten demnach etwa hundert Wellenzüge längs der Dickenausdehnung einer Gelatineplatte Platz finden. Würde man also die Platte der Wirkung einer stehenden Lichtwelle aussetzen und nach dem Entwickeln betrachten, so müsste man an jeder Stelle der Platte die Wirkung von 100 Wellenzügen übereinandergedeckt sehen; die Platte wäre anscheinend gleichförmig geschwärzt. Eine Untersuchung der stehenden Welle ist vielmehr nur dann denkbar, wenn man ihre Wirkung auf einer Strecke, die einen kleinen Bruchtheil der Wellenlänge beträgt, gesondert erhalten kann. Die nächste Aufgabe war also, zu suchen, ob es möglich sei, *eine durchsichtige lichtempfindliche Schicht herzustellen, deren Dicke gegen die Länge einer Lichtwelle hinreichend klein ist.*

Bei dem dazu unternommenen Studium der photographischen Literatur stiess ich schon bei der Daguerreotypie auf Angaben, die den Gedanken nahe legten, es möchten die stehenden Lichtwellen bereits bei diesem ersten Verfahren der Photographie unerkannterweise eine Rolle gespielt haben.

Ein Daguerreotyp wird bekanntlich durch schwaches, oberflächliches Jodiren einer Silberplatte hergestellt. Die dabei erhaltene Färbung der Platte ist nun nach den Angaben der Autoren für deren Lichtempfindlichkeit massgebend.²⁾ Jene Färbung entsteht, wie bekannt, durch Interferenz und hängt von der Dicke der Jodsilberschicht ab. Durch diese Dicke wird aber gleichzeitig der in der Oberfläche der Jodsilberschicht bestehende Schwingungszustand der stehenden Wellen bestimmt, welche durch die Reflexion des Lichtes am Silber verursacht sind. Insofern könnten also die stehenden Wellen für die Empfindlichkeit des Daguerreotyps von Bedeutung sein.

1) Nach einer Angabe von Eder, Ausführliches Handbuch der Photographie. 3. p. 195. 1886.

2) Vgl. Eder; l. c. 2. p. 69.

Der einzige, welcher stehende Lichtwellen ausgesprochenmassen zur Erklärung gewisser Erscheinungen benutzte, ist, soweit ich die Literatur verfolgt habe, Zenker. In seinem Buch über Photochromie¹⁾ suchte er die Wiedergabe der natürlichen Farben durch Chlorsilber mittelst stehender Lichtwellen zu erklären. Hiergegen von Schultz-Sellack²⁾ erhobene Bedenken sind meines Wissens noch nicht beseitigt. Die Lösung dieser Frage wäre gewiss von hohem Reize; nicht minder die, inwiefern überhaupt stehende Lichtwellen für das Problem der farbigen Photographie nutzbar gemacht werden könnten.

Wir kommen auf die oben bezeichnete Aufgabe der Herstellung einer äusserst dünnen, lichtempfindlichen Schicht zurück. Es gelang mir nunmehr nach angestellter Literaturdurchsicht und empfangener Belehrung durch Fachmänner dieselbe auf drei verschiedenen Wegen zu lösen. Als geeignetster erwies sich die Herstellung eines Häutchens aus Chlorsilbercollodium, dessen Dicke ohne zu grosse Beeinträchtigung seiner Lichtempfindlichkeit auf $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{40}$ der Wellenlänge des Natriumlichtes gebracht werden konnte.

Solche Häutchen habe ich bei allen im folgenden mitgetheilten Versuchen verwendet und werde daher auch mit der Beschreibung ihrer Herstellungsweise und Eigenschaften beginnen (§ 1). Die beiden anderen Verfahren schliessen sich daran kurz an. Es folgt darauf der einfachste Versuch zum Nachweis stehender Lichtwellen (§ 2). Da derselbe nicht ganz einwandfrei ist, wurde er in einer Reihe von Experimenten umgestaltet (§ 3), welche, wie ich glaube, jeglichen Zweifel ausschliessen, dass das Vorhandensein stehender Lichtwellen durch sie wirklich zur Erscheinung gebracht wird.

Auf der so geschaffenen Grundlage gelang es weitere Versuche anzustellen, die darauf abzielten, einerseits über die absolute Phasenänderung des Lichtes bei senkrechter Reflexion durch die Bestimmung der Lage der Schwingungsknoten und -Bäuche zur spiegelnden Fläche (§ 4) und andererseits über die Schwingungsrichtung polarisirten Lichtes durch die *Interferenz zweier sich rechtwinklig trennenden polari-*

1) Dr. Wilhelm Zenker, Lehrbuch der Photochromie. 1868. p. 77.

2) Schultz-Sellack, Pogg. Ann. 143. p. 449. 1871.

sirten *Lichtwellen* (§ 5) Aufschluss zu schaffen. Inwiefern ein solcher durch die dabei gefundenen Thatsachen wirklich gewonnen wurde und die Lösung der alten Fresnel-Neumann'schen Streitfrage enthält, wird sodann eingehend besprochen (§ 6, I). Zuletzt wird festgestellt, wie diese Thatsachen in der Sprache der electromagnetischen Lichttheorie auszudrücken sind (§ 6, II).

Bei den technischen Schwierigkeiten dieser Arbeit wurde ich von Herrn Photographen A. Hruschka dahier in der förderlichsten und entgegenkommendsten Weise unterstützt. Ich spreche ihm dafür an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank aus.

§ 1. Die dünne lichtempfindliche Schicht.

I. Das lichtempfindliche Collodiumhäutchen.

a. Herstellung. Es findet sich im Handel Chlorsilbercollodium¹⁾ in getrennten Lösungen, von denen die eine allein das Silber-, die andere das Chlorsalz gelöst enthält. Von jeder werden kleine und gleiche Quantitäten entnommen und beide auf das 15 bis 20fache mit einer Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Aether verdünnt. Erst dann werden die verdünnten Lösungen im Dunkelzimmer zusammengegossen. Von der so bereiteten Flüssigkeit bringt man ein Paar Tropfen auf eine Glasplatte. Das Lösungsmittel verdunstet rasch und hinterlässt auf der Platte ein feines Häutchen. Um diesem möglichst überall die gleiche Dicke zu geben, bedient man sich mit Vortheil eines kleinen Kunstgriffes. Man nimmt eine zweite Glasplatte von ungefähr gleicher Grösse zur Hand. Nachdem man einige Tropfen der Lösung darauf gegossen, deckt man die andere Platte darüber, sodass die Flüssigkeit sich capillar zwischen den beiden Platten ausbreitet. Hat sie den Zwischenraum völlig ausgefüllt, so zieht man dieselben rasch auseinander, dreht die obere um und legt sie horizontal. Nach Verdunsten des Lösungsmittels bleibt jetzt auf den Glasplatten eine überall nahe gleich dicke Schicht zurück.

b. Eigenschaften des Häutchens. Dieses Collodiumhäutchen entspricht allen Anforderungen, die man für den vorliegenden Zweck an dasselbe stellen kann.

1) Ich bezog dasselbe von der Berliner Firma J. F. Schippang u. Co.

Zunächst: *das Häutchen ist vollkommen durchsichtig.*¹⁾ Eine damit überzogene Glasplatte kann man kaum auf den blossen Anblick hin von einer nicht überzogenen unterscheiden. Dies wird wohl begreiflich, wenn ich mittheile, dass die zur Herstellung des Häutchens dienende verdünnte Lösung, auf einen Augenblick ans Licht gebracht, in keiner Weise von einer farblosen wasserklaren Flüssigkeit unterschieden werden kann. Sie hat den Charakter einer wirklichen Lösung und nicht den einer Emulsion.

Zweitens erhält das Häutchen auf die beschriebene Weise die *nöthige Feinheit*. Um ein bestimmtes Beispiel zu wählen, so wurden drei Tropfen ($= 0,09 \text{ cm}^3$) einer 19fach verdünnten Collodiumlösung auf zwei Platten von je 35 cm^2 Oberfläche vertheilt. Dadurch entstand ein *Häutchen von einer Dicke* $= \text{ca. } \frac{1}{30}$ *einer Wellenlänge des Natriumlichtes.*

Die Ermittlung dieser Dicke geschah mittelst eines einfachen optischen Verfahrens.²⁾ Man wische von dem Häutchen mit einem weichen Stückchen Holz einen Streifen weg, lege eine zweite Glasplatte auf und betrachte das Plattenpaar im annähernd senkrecht reflectirten Natriumlicht. Hält man die Platten auf der einen Seite etwas zusammengepresst, so entsteht dadurch zwischen denselben eine keilförmige Luftschicht, welche zur Entstehung von Interferenzstreifen Veranlassung gibt. Denselben kann man durch geeignetes Pressen eine solche Richtung geben, dass sie die Grenzlinien der vom Collodium entblösten Stelle senkrecht durchkreuzen; an diesen Grenzen nimmt man dann eine kleine Verschiebung der Interferenzstreifen wahr. Ist die Verschiebung kleiner als eine Streifenbreite³⁾, so gibt die Grösse derselben, in Bruchtheilen einer Streifenbreite ausgedrückt, unmittelbar an, den wievielten Theil einer halben Natriumwellenlänge (λ_{Na}) die Dicke des Häutchens beträgt. Diese Verschiebung betrug im oben angeführten Beispiele etwa $\frac{1}{15}$ Streifenbreite, woraus sich die Dicke des Blättchens zu $\frac{1}{30} \lambda_{\text{Na}}$ ergab.

Das Ergebniss kann nicht überraschen, wenn man die

1) Dies gilt auch von den photographisch wirksamsten Strahlen, was u. a. auch aus den Versuchen zu Fig. 4 u. 5, p. 220 u. 221, hervorgeht.

2) Vgl. O. Wiener, Wied. Ann. 31. p. 632. 1887.

3) O. Wiener, l. c. p. 633 u. 636.

Kleinheit der zur Erzeugung des Häutchens verwendeten Substanzmenge bedenkt. 1 cm^3 der verdünnten Lösung enthielt im angeführten Beispiel etwa 25 mg feste Substanz; die 19fach verdünnte Lösung also $\frac{25}{19} \text{ mg}$. Zur Verwendung kamen $0,09 \text{ cm}^3$ Lösung, d. h. $0,09 \cdot \frac{25}{19} = 0,12 \text{ mg}$ feste Substanz. Wäre das specifische Gewicht des Häutchens $= 1$, so würde sich das aufgewandte Volumen zu $0,12 \text{ mm}^3$ ergeben. Dieses Volumen wurde, wie gesagt, auf zwei Platten von je 35 cm^2 Oberfläche, also im ganzen auf eine Fläche von 7000 mm^2 vertheilt. Daraus berechnet sich die Dicke des Häutchens zu $0,12/7000 \text{ mm}$ gleich rund $20 \cdot 10^{-6} \text{ mm}$. Die Wellenlänge der Natriumlichtes ist rund $600 \cdot 10^{-6} \text{ mm}$, somit die Dicke des Blättchens rund $\frac{1}{30} \lambda_{\text{Na}}$, wie auch die Bestimmung aus Interferenzen ergab. Thatsächlich dürfte das specifische Gewicht des Blättchens grösser als 1 sein und somit die Dicke bei obiger Rechnung noch kleiner ausfallen. Dieselbe verfolgt natürlich nur den Zweck, den Leser davon zu überzeugen, dass die Dicke eines solchen Collodiumhäutchens wirklich nur einen kleinen Bruchtheil einer Lichtwellenlänge beträgt.

Trotz solcher Feinheit behält das Häutchen eine für die Versuche völlig ausreichende *Lichtempfindlichkeit*. Das Licht einer electrischen Bogenlampe erzeugt auf demselben nach wenigen Minuten von einem darauf gelegten durchbrochenen Schirm einen zunächst unsichtbaren Eindruck, welcher sich mit einer Hervorrufungsflüssigkeit zu einem kräftigen Bild entwickeln lässt. Für die unten folgenden Versuche, bei denen das electrische Licht nicht ungeschwächt wirkte, sondern Spalt und dispergirendes Prisma zu durchsetzen hatte, musste natürlich eine grössere Belichtungsdauer gewählt werden, welche gewöhnlich zwischen 20 und 35 Minuten lag.

Als Hervorrufungsflüssigkeit diente ein kurz vor Gebrauch hergestelltes Gemisch von gleichen Theilen einer zweiprocentigen Lösung von salpetersaurem Silber in Wasser und einer Pyrogallollösung, enthaltend 1 g Pyrogallol und 1,3 — 1,5 g Citronensäure auf 300 cm^3 Wasser.

Die *Festigkeit* des Blättchens wird in vortheilhafter Weise durch den schützenden Ueberzug eines Gelatinehäutchens vergrössert, das noch dünner als das Collodiumhäut-

chen selbst sein darf. Dieser Ueberzug wird in ähnlicher Weise wie jener aus ein Paar Tropfen einer sehr verdünnten wässrigen Gelatinelösung gewonnen. Zu der letzteren waren behufs Verminderung der Reibung beim Auseinanderziehen der Platten (vgl. p. 206) in der Regel 30–50 Proc. Alkohol zugesetzt worden; ein wesentlicher Kunstgriff, ohne den das Collodiumhäutchen bei der Herstellung des Gelatineüberzuges Noth leiden muss.

II. Andere Herstellungsweisen einer dünnen lichtempfindlichen Schicht.

Wie schon oben erwähnt, hat Daguerre Silberplatten durch schwaches oberflächliches Jodiren lichtempfindlich gemacht. Dass die dabei entstehende Jodsilberschicht äusserst dünn ist, war gleichfalls bekannt. Um dieses Verfahren dem vorliegenden Zweck anzupassen, brauchte man also nur das Silber gleichfalls dünn genug zu machen. Dazu wurde Silber auf chemischem Wege in äusserst feiner durchsichtiger Schicht auf einer Glasplatte niedergeschlagen. Nachdem jene zum Theil in Jodsilber verwandelt worden war, konnte sie mit Erfolg bei den ersten Versuchen verwendet werden.

Ein weiteres Verfahren verdanke ich dem gütigen Rath von Hrn. Prof. Rose. Dasselbe beruht darauf, dass eine homogene Jodsilberschicht an ihrer Oberfläche durch eine sie benetzende Lösung von salpetersaurem Silber lichtempfindlich gemacht wird. Auch dieses Verfahren diente mit Erfolg bei einigen Versuchen.

Bei beiden Verfahren besitzt indess die lichtempfindliche Schicht verhältnissmässig kräftig reflectirende Grenzflächen, was für die meisten Versuche nicht erwünscht ist. Aus diesem Grunde, sowie der Handlichkeit wegen wurde dem Collodiumhäutchen der Vorzug gegeben.

§ 2. Einfachster Versuch zum Nachweis stehender Lichtwellen (Fig. 1).

Zum Verständniss des Versuches sei die folgende Uebersetzung vorausgeschickt. Dabei bediene ich mich der einfacheren Darstellung halber, ebenso wie bei gleichem Anlass

in späteren Paragraphen, der Ausdrucksweise der mechanischen Lichttheorien.

In der Nähe eines Spiegels, auf den ein paralleles einfarbiges Lichtbündel senkrecht auftrifft, durchdringen sich zwei Lichtwellen — die einfallende und die zurückgeworfene. Dieselben pflanzen sich in entgegengesetzten Richtungen fort und müssen, wofern überhaupt unsere Grundanschauungen über das Wesen des Lichtes — seine periodische Natur und Interferenzfähigkeit — zutreffen, einen Bewegungszustand hervorrufen, den man mit dem Namen der „stehenden Wellen“ belegt hat. Das heisst der Raum vor dem Spiegel wird durch die Wellen in feststehende Abschnitte zerlegt. In solchen Abständen vom Spiegel, wo der gesammte¹⁾ Gangunterschied der beiden Wellen das Vielfache einer ganzen Wellenlänge beträgt, haben ihre Schwingungen stets die gleiche Richtung, und ihre gegenseitige Verstärkung ist am grössten; hier liegen die Schwingungsbäuche; in solchen Abständen dagegen, wo der Gangunterschied eine halbe Wellenlänge mehr als das Vielfache einer ganzen beträgt, haben die Schwingungen der beiden Wellen stets entgegengesetzte Richtung und ihre gegenseitige Vernichtung ist am stärksten; hier liegen die Schwingungsknoten.

Ist der Spiegel eben, so herrscht in einer zu ihm parallelen Ebene überall der gleiche Schwingungszustand, und Schwingungsbäuche und -Knoten liegen gleichfalls in dazu parallelen Ebenen und erfüllen so zwei Scharen paralleler Ebenen. Der Abstand zweier aufeinanderfolgenden Ebenen derselben Schar beträgt eine halbe Wellenlänge und wird von einer solchen der anderen Schar halbirt.

Dieses System von stehenden Wellen denke man sich nun von einer gegen den Spiegel geneigten Ebene durchsetzt. Auf dieser werden dann die beiden Scharen von Ebenen mit Schwingungsbäuchen und -Knoten zwei Scharen von parallelen, untereinander gleich weit abstehenden Geraden ausschneiden, bei denen ebenso Gerade mit Schwingungsbäuchen und solche mit -Knoten abwechseln.

1) D. h. der wirkliche Wegunterschied, vermehrt um den durch Reflexion bedingten scheinbaren Gangunterschied.

Der Abstand dieser Geraden wird abhängen von der Neigung, welche man der kreuzenden Ebene gegen den Spiegel ertheilt. Stellt man sie senkrecht zum Spiegel auf, so sind die Abstände ebenso klein, wie die entsprechenden der schneidenden Ebenen. Gibt man derselben aber eine geringere Neigung, so werden die Abstände grösser. Wählt man die Neigung schwach genug, so muss es möglich sein, die Geraden mit Schwingungsbäuchen und -Knoten so weit auseinander treten zu lassen, dass sie mit unbewaffnetem Auge getrennt wahrgenommen werden könnten. Es handelt sich nur darum, sie dem Auge sichtbar zu machen.

Dazu ist uns aber in dem beschriebenen, äusserst feinen lichtempfindlichen Häutchen ein Mittel an die Hand gegeben. Man denke sich dieses Häutchen auf jene gegen den Spiegel schwach geneigte Ebene ausgebreitet und so der Wirkung der stehenden Wellen durch eine Belichtung ausgesetzt. Längs der Geraden mit Schwingungsbäuchen wird dann die stärkste, längs derjenigen mit Schwingungsknoten die geringste Lichtwirkung eintreten. Es muss dann die photographische Entwicklung auf dem Häutchen ein System von abwechselnd hellen und dunkeln Streifen hervortreten lassen. Und das ist es, was man in der That beobachtet.

Der Versuch wurde in folgender Weise angestellt. Als Spiegel diente eine kräftig reflectirende Silberschicht, welche auf eine ebene Glasplatte chemisch niedergeschlagen und dann mit einem weichen Lederlappen polirt worden war. Auf einer zweiten ebenen Glasplatte befand sich das dünne lichtempfindliche Häutchen (s. § 1). Dieselbe wurde auf die erste Platte aufgelegt, das Häutchen dem Silberspiegel zugewandt.

Um der Ebene des Häutchens eine passende Neigung gegen den Spiegel zu geben, wurde das Plattenpaar in gleicher Weise wie oben bei der Dickenbestimmung (p. 207) im reflectirten Natriumlicht betrachtet und den dabei auftretenden Interferenzstreifen durch geeignetes Pressen der Gläser der gewünschte Streifenabstand, gewöhnlich zwischen $\frac{1}{2}$ und 2 mm gegeben.

Innerhalb einer solchen Strecke ändert sich dann der Abstand des empfindlichen Häutchens vom Spiegel um eine halbe Wellenlänge des Natriumlichtes. Damit ist aber die

gewünschte schwache Neigung von Häutchen gegen Spiegel erreicht. Denn der Abstand zweier aufeinanderfolgenden Ebenen mit Schwingungsbäuchen der stehenden Wellen beträgt gleichfalls eine halbe Wellenlänge des einfallenden Lichtes. In dieser Lage nun werden die Platten mit Hülfe eines harten Wachs- und Colophoniumkittes festgehalten.

Als einfarbige Lichtquelle konnte eine Natriumflamme nicht benutzt werden, da diese selbst bei langer Expositionszeit nicht merklich auf Chlorsilbercollodium einwirkt. Dagegen erwies sich merkwürdiger Weise das Licht einer electrischen Bogenlampe für den vorliegenden Zweck als annähernd homogen. Das ist dem Umstande zu verdanken, dass es gerade die auf das Chlorsilbercollodium photographisch kräftigst einwirkenden violetten Strahlen in besonderer Intensität aussendet und die Wellenlänge dieser wirksamen Strahlen ziemlich eng begrenzt ist, wobei wohl die Absorption der ultravioletten Strahlen durch die Glasplatte noch in Betracht kommt.

Demnach gestaltet sich die Versuchsanordnung einfach so: das Licht der electrischen Lampe trifft, durch eine Linse parallel gemacht, in einer Entfernung von 1—2 m auf das beschriebene Plattenpaar senkrecht auf und durchsetzt so das vor dem Spiegel gelegene Häutchen auf Hin- und Rückweg. Nach einer Belichtungszeit von 1—2 Minuten werden die Platten auseinander genommen und das photographische Häutchen entwickelt. *Dabei entstehen auf dem Häutchen Streifen*, welche entsprechend der kürzeren Wellenlänge des violetten Lichtes etwas enger beisammen liegen, als die im Natriumlicht vorher beobachteten Interferenzstreifen.

Die so erhaltenen photographischen Streifen zeichneten sich begreiflicher Weise nicht durch grosse Schärfe aus. Dazu waren doch zu verschieden farbige Strahlen wirksam. Es fielen verschiedenartige Schwingungszustände für verschiedene Farben an eine und dieselbe Stelle des Häutchens, wodurch das Bild verwaschen werden musste. Nur seiner Einfachheit halber wurde dieser Versuch hier mitgetheilt.

Für die endgültigen Versuche benutzte ich ausschliesslich spectral zerlegtes Licht. Dabei wurde das durch einen Spalt tretende Licht mit einem achromatischen Linsensystem parallel gemacht, von einem Flintglasprisma zerlegt und mit

einem zweiten achromatischen System auf dem Plattenpaar concentrirt. Das Ganze befand sich in einem Dunkelzimmer, welches von photographisch unwirksamen Licht schwach erhellt war, während die electrische Lampe im Nebenzimmer aufgestellt war und nur durch den Spalt ein paralleles Strahlenbündel in das Dunkelzimmer treten liess.

Der Wahl dieser Versuchsanordnung hatte anfangs das Bedenken entgegengestanden, dass ja das Licht dabei nicht mehr parallel, sondern convergent auf das Plattenpaar auftraf. Indess erwies sich die Convergenz bei den gewählten Bedingungen als zu gering, um einen merklichen Mangel zu verursachen. Das bei der letzten Linse vor den Platten austretende Lichtbündel beschränkte sich im wesentlichen auf einen grössten Durchmesser von etwa 8 mm. Der übrige Theil der Linse konnte ohne merkliche Verminderung der Lichtwirkung abgeblendet werden. Der Abstand der Platten von der Linse betrug etwa 220 mm. Daraus berechnet sich der grösstmögliche Oeffnungswinkel des auf einen Punkt der Platten fallenden Lichtbündels auf etwa 2° . Dies verursacht bei dem kleinen Abstand von Häutchen und Spiegel für Strahlen verschiedenster Neigung eine nur geringe Verschiebung der photographischen Streifen. Nimmt man den Abstand zwischen Spiegel und Häutchen zu 0,02 mm an, eine Grösse, welche, nach einigen Messungen zu urtheilen, wohl selten überschritten wurde, so berechnet sich daraus die Verschiebung auf etwa $\frac{1}{30}$ Streifenbreite.

In der That beseitigte auch gleich der erste Versuch mit dieser Anordnung jene Bedenken aufs gründlichste. Beim Entwickeln entstanden jetzt *Streifen von ausgezeichneter Schärfe*. Dieselben erschienen, wenn man die Platte im durchfallenden Lichte betrachtete, als dunkle Striche, die sich scharf gegen die *hellen Streifen* abhoben. Die letzteren waren nicht merklich weniger durchsichtig geblieben, als die vom Lichte überhaupt nicht getroffenen Stellen der Platte.

Hier sei auf Fig. 1 der Figurentafel verwiesen, welche, auf mechanischem Wege hergestellt (s. p. 215), positive Abdrücke der Originalnegative wiedergibt; d. h. die auf diesen, vom Licht am stärksten betroffenen dunkeln Parteen sind hier auf der Figur hell, und umgekehrt, die auf dem Ori-

ginal vom Licht nicht veränderten hellen Parteen sind hier dunkel wiedergegeben.

Zur Erläuterung der Figuren diene Folgendes. Die Richtung von links nach rechts auf denselben entspricht der Ausdehnung des Spectrums von Roth nach Violett; die verticale Richtung der Figuren lief beim Versuch dem Spalt parallel. Die verticalen Linien auf den Bildern (Fig. 3 ausgenommen) sind Spectrallinien, welche dem Spectrum des angewandten electrischen Bogenlichtes eigenthümlich sind. Von diesen Linien werden zwei etwa millimeterweit auseinander liegende, gleich links neben der hellsten Partie im Spectrum auf den meisten Bildern in's Auge springen. Dieselben fallen — wenigstens innerhalb der Genauigkeit meiner Messungen — mit den beiden H-Linien im Sonnenspectrum zusammen und reichen damit für den Leser zur Orientirung im photographirten Spectrum aus.

Die Verschiedenheit der Lichtwirkung in verschiedenen Spectralbezirken ist zum Theil durch die Eigenthümlichkeit des Bogenlichtes, zum Theil durch die verschiedene Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbercollodiums für verschiedene Farben bedingt. Eine gleichförmigere Lichtwirkung kann mit Hülfe von Sonnenlicht oder durch Verwendung von Sensibilisatoren erzielt werden. Auf ersteres verzichtete ich indess bei der Herstellung der vorliegenden Bilder wegen seiner Unzuverlässigkeit, auf letztere aus anderen Rücksichten.

Die von den stehenden Wellen herrührenden Streifen verlaufen auf den meisten Bildern (wie Fig. 1) schräg. Dabei entsprachen die hellen Streifen, wie aus dem Gesagten schon hervorgeht, den Stellen stärkster, die dunkeln den Stellen geringster Lichteinwirkung der stehenden Wellen. Der Verlauf der Streifen hängt einerseits von der Dispersion des verwendeten Spectrums, andererseits von der Form des zwischen Häutchen und Spiegel gelegenen Zwischenraumes ab. Beugungsspectrum und genau keilförmiger Zwischenraum müssten geradlinige Streifen ergeben. Prismatisches Spectrum und Keil mit einer zu den Spectrallinien geneigten Schneide müssen Streifen von der Form einer Dispersionscurve liefern. Dieser Fall war bei vielen Bildern (wie Fig. 1)

verwirklicht. Ist die Schneide den Spectrallinien parallel, so müssen die Streifen gleichfalls denselben parallel werden. Dieser Fall trifft auf Fig. 3 zu.

Allgemeines über die Figurentafel.

Für die Reproduction der auf dem Collodiumhäutchen entstandenen Figuren musste, wenn sie dabei ihre Beweiskraft nicht einbüßen sollten, ein mechanisches Verfahren angewendet werden. Beim Aufsuchen eines geeigneten Weges unterstützte mich wieder Hr. Hruschka; es wurde schliesslich der folgende eingeschlagen. Hr. Hruschka fertigte von den negativen Bildern des Collodiumhäutchens positive Abdrücke auf photographischem Papier an. Dieselben wurden auf Karton zu einer Tafel zusammengestellt und gelangten so zur Reproduction durch Lichtdruck, welchen Hr. J. Schober in Karlsruhe mit dankenswerther Sorgfalt ausführte.

Bei diesem Verfahren wird bekanntlich von dem Original zunächst ein photographisches Negativ angefertigt, welches sich vermöge eines vor die photographische Kamera gesetzten totalreflectirenden Prismas zum Original wie ein Spiegelbild verhält. Unter dem Negativ wird sodann eine Gelatineplatte, deren Herstellung dem Lichtdruckverfahren eigenthümlich ist, bei diffusem Tageslicht exponirt. Die Gelatineplatte wird dann derart behandelt, dass die belichteten Stellen aufgetragene Druckerschwärze nach Maassgabe der Belichtungsstärke annehmen, während die unbelichteten dieselbe nicht aufzunehmen vermögen. Die schwarze Farbe überträgt sich unter der Presse auf Papier, welches dann das ursprüngliche Bild wiedergibt.

Bei der Reproduction wurde jegliche Retouche ausgeschlossen. Infolge dessen finden sich auf den vorliegenden Abbildungen auch alle Schäden der Originalbilder wieder; z. B. Verletzungen des Collodiumhäutchens wie in dem oberen Felde der Fig. 7; oder die hellen Pünktchen auf den Figuren 6, 10 und 12, und der kometenartige Streif links oben auf Fig. 4, lauter Flecken, welche durch Fehler im Collodiumhäutchen entstanden und vermuthlich durch Unregelmässigkeiten beim Verdunsten des Lösungsmittels verursacht sind, indem ein-

zelne zurückbleibende Tropfen einen stärkeren Rückstand hinterliessen.

Die Originalbilder sind durch vorliegenden Lichtdruck zum Theil mit staunenswerther Genauigkeit wiedergegeben; z. B. in den Figuren 8 und 9 die äussersten engen Ringe, welche eine Lupe erfordern, um gut getrennt wahrgenommen werden zu können. Nur wenig wurde bei der Reproduction verloren; so in den untern Feldern der Figuren 2 und 3, bei denen die Originalbilder eine grössere Ausdehnung der Streifen erkennen lassen. Das Wesentliche ist durchweg wiedergegeben.

Jeder wichtige Versuch dieser Arbeit wurde öfters wiederholt und findet sich in der Tafel durch mindestens ein Bild vertreten. Wo zwei Bilder vorliegen, dienen sie sich wegen theilweiser Mängel zur gegenseitigen Ergänzung.

Die Schärfe der Bilder ist verschieden, genügt indess bei allen in Anbetracht der mehr qualitativen Natur der Experimente. Dass die hier angewendete Methode gleichwohl auch bei einer quantitativen Untersuchung ausreichen würde, zeigt z. B. die Feinheit der Linien im oberen Felde der Fig. 5. Und es dürfte selbst hier die Grenze der möglichen Feinheit des Bildes noch nicht erreicht sein.

§ 3. Unterscheidung der beobachteten Erscheinung von Interferenzen gewöhnlicher Art (Fig. 2—7).

Der beschriebene Versuch lässt einen wesentlichen Einwand gegen seine Beweiskraft für das Vorhandensein der stehenden Wellen zu. Die Luftschicht zwischen dem empfindlichen Häutchen und dem Silberspiegel bedingt zwei Reflexionen des einfallenden Lichtes, eine im Collodium an Luft (oder Gelatine an Luft; vgl. p. 208), die andere in Luft an Silber. Diese beiden Lichtbündel gelangen ebenfalls zur Interferenz, und diese Interferenzen gewöhnlicher Art könnten es allein sein, welche sich auf dem Collodiumhäutchen abbilden. In ihm besitzt ja die einfallende Welle gegenüber der an Luft reflectirten nur den durch die Reflexion bedingten Phasenunterschied, welcher entweder gleich Null oder gleich einer halben Wellenlänge ist. Die Interferenz dieser Wellen mit der am Silber reflectirten erzeugt aber einerseits die stehenden Wellen, andererseits die gewöhnlichen Inter-

ferenzen fortschreitender Wellen. Die beiden Interferenzsysteme fallen also im Collodiumhäutchen entweder zusammen oder sind um eine halbe Streifenbreite gegeneinander verschoben; ihr Verlauf aber ist jedenfalls derselbe. Dieser Einwand, dass die erhaltenen photographischen Streifen nicht in erster Linie durch stehende Wellen, sondern allein durch Interferenzen gewöhnlicher Art entstanden, bedarf natürlich einer Widerlegung.

Dazu verweise ich zunächst auf die bereits mitgetheilte Beobachtung (p. 213), dass die Streifen der geringsten Lichtwirkung sich an Helligkeit nicht merklich von den ausserhalb des Spectralbildes gelegenen Stellen der Platte unterschieden, auf die gar kein oder höchstens schwach diffuses Licht gefallen war (s. Fig. 1). Diese Beobachtung aber ist mit der Annahme der Entstehung der Streifen durch gewöhnliche Interferenzen allein unverträglich; denn über die Wirkung der Interferenzen musste sich ja die ungeschwächte Wirkung des einfallenden Lichtes legen, auch an den Stellen der Interferenzminima; auch hier müsste man also eine Lichtwirkung beobachten; dass man keine findet, ist eben ein Beweis dafür, dass die Wirkung des einfallenden Lichtes durch Interferenz mit dem kräftig am Silberspiegel reflectirten vernichtet wurde, d. h. für das Auftreten der stehenden Wellen.

Versuch zu den Figuren 2 und 3.

Dieser Beweis kann noch schlagender gemacht werden, wenn man den Silberspiegel durch Glas ersetzt und die bei gleicher Intensität des einfallenden Lichtes auf beide Arten erhaltenen Bilder miteinander vergleicht.¹⁾ Stehende Wellen müssen dann dunklere Minima für die Reflexion an Silber ergeben, weil hier das einfallende Licht durch ein intensiveres Lichtbündel geschwächt werden kann, als bei der Reflexion an Glas.

Wäre dagegen die Erscheinung durch gewöhnliche Interferenzen allein hervorgerufen, so müsste sie umgekehrt dunk-

1) Zu diesem, sowie dem später folgenden zu Fig. 5 gehörigen Versuch wurde ich durch Hrn. Prof. Hertz angeregt, als ich ihm gelegentlich meine bis dahin gewonnenen Ergebnisse mittheilte.

lere Minima für die Reflexion an Glas ergeben. Denn hier handelt es sich um die Aufhebung des im Collodium an Luft¹⁾ reflectirten Lichtes. Dasselbe besitzt nämlich einen von Glas nur wenig abweichenden Brechungsexponent und veranlasst somit eine reflectirte Welle von annähernd gleicher Amplitude, wie die an Glas reflectirte. Bei Interferenz der beiden reflectirten Bündel Collodium-Luft und Luft-Glas hat das Minimum nahe die Intensität Null. Bei der Interferenz der Bündel Collodium-Luft und Luft-Silber bleibt aber noch ein beträchtlicher Ueberschuss des am Silber reflectirten Lichtes.

Die dunkleren Minima müssen also bei gewöhnlichen Interferenzen die Reflexion an Glas, bei stehenden Wellen die Reflexion an Silber liefern.

Das Unterscheidungsmerkmal für beide Erscheinungen lässt sich indess noch schärfer bestimmen. Eine einfache Rechnung lehrt, dass bei gewöhnlichen Interferenzen sogar die Minima für Reflexion an Silber noch grössere Intensität besitzen müssen, als die Maxima für Reflexion an Glas. Die Rechnung ergibt, die Intensität des einfallenden Lichtes gleich Eins gesetzt, für die Intensitäten der Maxima und Minima²⁾ bei den Interferenzen Collodium-Luft, Luft Silber bezüglich die Werthe: 0,90 und 0,80; bei den Interferenzen Collodium-Luft, Luft-Glas: 0,18 und 0. Um die im Collodiumhäutchen wirksamen gesammten Lichtmengen zu erhalten, muss man zu jeder noch die Intensität des einfallenden

1) Das Collodiumhäutchen war zwar mit einem Gelatinehäutchen überzogen; da indess seine Dicke gering gegen die Lichtwellenlänge war, so musste die Reflexion Collodium-Gelatine und Gelatine-Luft in Summe die nämliche Amplitude für das reflectirte Licht liefern, wie eine einfache Reflexion Collodium-Luft. Uebrigens wich der Brechungsexponent der Gelatine nicht mehr als eine Einheit in der zweiten Decimale von dem des Collodiumhäutchens ab.

2) Dieselben berechnen sich unter Berücksichtigung mehrfacher Reflexionen beziehungsweise nach den Formeln $((a_1 + a_2)/(1 + a_1 a_2))^2$ und $((a_1 - a_2)/(1 - a_1 a_2))^2$, wobei a_1 und a_2 die absoluten Werthe für die Amplituden der an der ersten und zweiten Grenze stattfindenden Reflexionen bedeuten. Diese Amplituden sind für Glas und Collodium = 0,22 zu setzen, berechnet aus dem für beide Medien geltenden Brechungsexponent 1,55; für Silber = 0,93, wobei nach Jamin die Intensität des am Silber senkrecht zurückgeworfenen Lichtes zu 0,87 angenommen ist. Alle diese Angaben gelten für violettes Licht.

Lichtes 1 addiren, woraus sich der Reihe nach die Werthe ergeben: 1,90 und 1,80; und 1,18 und 1. Die zweite und dritte dieser Zahlen geben bezüglich das Minimum für Silber- und das Maximum für Glasreflexion. Die erstere ist also um mehr als die Hälfte grösser wie die andere.

Nun ist zwar die photographische Wirkung für verschiedene Lichtstärken der gleichen Farbe diesen nicht genau proportional. Doch steht so viel fest, dass grössere Lichtstärken auch kräftiger wirken, wenigstens so lange man nicht eine gewisse maximale Lichtstärke und Belichtungszeit überschreitet, wovon ich bei den vorliegenden Versuchen weit entfernt war. Wir gelangen somit zu diesem Ergebniss:

Wäre die vorliegende Erscheinung allein durch die bekannte Interferenz fortschreitender Wellen zu erklären, so müssten die Maxima bei Glasreflexion dunkler als die Minima bei Silberreflexion ausfallen; liegt dagegen die Erscheinung der stehenden Lichtwellen vor, so müssen die Minima bei Silberreflexion noch dunkler als die Minima bei Glasreflexion ausfallen.

Beim Versuch konnte Silber- und Glasreflexion unmittelbar nebeneinander erhalten werden, indem einfach an Stelle der bisher vollständig versilberten eine nur zur Hälfte versilberte Glasfläche trat. Die Rückseite des frei gebliebenen Theiles der Glasplatte war zur Verminderung der Reflexion von dieser Seite mit schwarzem Lack überzogen.

Das Ergebniss zweier von diesen Versuchen wird in Fig. 2 und 3 dargestellt. Auf beiden Bildern zieht eine horizontale Grenze durch, welche der Grenze von Silber- und Glasfläche beim Versuch entspricht und bei Fig. 2 etwas über der Mitte, bei Fig. 3 in ein Drittel der Höhe der Figur, von oben gerechnet, gelegen ist.¹⁾ Die oberen Theile der Figuren geben die Erscheinung für Silber-, die unteren für Glasreflexion wieder. Zum Vergleiche sind bei der horizontalen Grenze aneinanderstossende Theile derselben Stelle im Spectrum in's Auge zu fassen.²⁾ Hier ist die Intensität des

1) Die Grenze ist hier nur in der hellsten Partie der Figuren scharf, während sie bei den Originalen längs des ganzen Bildes hervortritt. Vgl. auch das Allgemeine über die Figurentafel p. 216.

2) In vorliegendem Abdruck nur rechts an den hellsten Stellen der Figuren möglich.

einfallenden Lichtes für beide Felder dieselbe. Man sieht auf den ersten Blick:

Die Maxima für Glasreflexion sind weit davon entfernt, dunkler als die Minima für Silberreflexion zu sein; im Gegentheil, die letzteren sind noch dunkler wie die Minima für Glasreflexion.

Der Versuch entscheidet also in schlagender Weise gegen die Annahme, dass die Erscheinung durch gewöhnliche Interferenzen allein zu Stande käme; er findet nur in der Annahme stehender Wellen seine Erklärung.

Nebenbei möchte ich hier auf die Verschiebung der Streifen an der horizontalen Grenze in Fig. 3 aufmerksam machen. Dieselbe führt sich zum Theil auf den um die Silberdicke verschiedenen Abstand der Silber- und Glasfläche von dem Collodiumhäutchen, zum Theil aber auch auf die Verschiedenheit der Phasenänderung des Lichtes bei Reflexion an Glas und an Silber zurück. Da die Bestimmung der Silberdicke keine Schwierigkeit bietet und unter geringer Aenderung der Versuchsanordnung auch zu umgehen ist, so gestattet diese Methode auch für ultraviolette Strahlen die Phasenänderung des Lichtes bei Reflexion an Silber und anderen Metallen zu beobachten. Natürlich muss man dann statt Glas ein Material benutzen, das solche Strahlen hindurchlässt.

Versuch zu Fig. 4.

Um zu sehen, wie die Erscheinung ausfallen würde, wenn nur die Interferenzen fortschreitender Wellen auf dem dünnen Häutchen zur Abbildung kämen, überzog ich mit einem solchen die beiden Seiten einer nicht ganz 1,5 mm dicken Glasplatte und legte diese wie früher auf eine zweite, vollständig versilberte Glasplatte. Das von dem Spiegel entferntere Häutchen bildet dann allein die gewöhnlichen Interferenzen der dünnen Luftschicht zwischen den Platten ab. Denn eine Streifenbildung durch stehende Wellen ist bei einer solchen Entfernung von der reflectirenden Wand durch den mangelhaften Parallelismus des einfallenden Lichtes (vgl. p. 213) ausgeschlossen.

Gäbe es also auch für das nähere Häutchen keine Wir-

kung stehender Wellen, so müssten die beiden Bilder gleich ausfallen.

Der Versuch lehrt aber ein anderes. Fig. 4 gibt in der oberen Hälfte das Bild des dem Spiegel entfernter gelegenen, in der unteren des näher gelegenen Collodiumhäutchens wieder. Während das untere, wie bisher, scharfe Streifen aufweist, sind in der oberen auf den ersten Blick überhaupt keine Interferenzstreifen wahrzunehmen. Nur bei genauem Zusehen kann man noch eben Anzeichen davon bemerken. Dass dies nicht von einem unscharfen Spectralbild herrührt, erkennt man an dem Vorhandensein der Spectrallinien. Es kam ausserdem bei den gewählten Versuchsbedingungen auf einige Millimeter bei der Einstellung der Platten nicht an.

Der wahre Grund für das Fehlen der Streifen ist nicht schwer zu finden. Den Interferenzen der in Collodium an Luft und in Luft an Silber reflectirten Bündel mangelt schon deshalb die Schärfe, weil die Reflexion am Silber diejenige im Collodium an Stärke bedeutend übertrifft; über diese ohnehin matte Interferenzerscheinung deckt sich aber im Collodiumhäutchen noch die ganze Intensität des einfallenden Lichtes. Kein Wunder also, dass dabei eine deutlich erkennbare Streifenbildung nicht entstehen kann. Wenn trotzdem auf dem anderen, dem Spiegel näher gelegenen Häutchen scharf ausgeprägte Streifen vorhanden sind, so muss man zugeben, dass hier die Wirkung der stehenden Lichtwellen vorliegt.

Versuch zu Fig. 5.

Der wesentliche Unterschied zwischen stehenden Wellen und der Interferenz fortschreitender Wellen, welcher schon durch diese Bezeichnungen ausgedrückt ist, gibt einen weiteren Versuch an die Hand.¹⁾ Bei den letzteren schreitet der reflectirte Strahl mit gleich bleibender Intensität voran, während nebeneinander liegende Strahlen verschiedene Intensität besitzen.

Anders bei den stehenden Wellen. Hier herrscht die gleiche Intensität an allen Punkten einer zur reflectirenden Fläche parallelen Ebene, während sie längs eines reflectirten Strahles von Ort zu Ort wechselt.

¹⁾ Vgl. Anmerkung auf p. 217.

Wählt man also die Dicke des empfindlichen Häutchens grösser als bisher, z. B. gleich einer halben Wellenlänge, so darf das an der Erscheinung, wenn allein durch Interferenzen fortschreitender Wellen hervorgerufen, nichts ausmachen. Maxima und Minima müssen in der gleichen Weise wie zuvor ausgebildet sein.

Anders, wenn die Erscheinung in erster Linie durch stehende Wellen erzeugt ist. Schwingungsbaüche und Knoten müssen dann an jeder Stelle des Häutchens in seiner Dickenausdehnung gleichzeitig Platz finden, da der Abstand eines Schwingungsbauches vom benachbarten -Knoten nur eine viertel Wellenlänge beträgt; ja sogar sämtliche Schwingungszustände zwischen diesen Extremen müssen an jeder Stelle eines Häutchens von Halbwellenlänge Dicke vertreten sein. Es wird also dann der bereits in der Einleitung (p. 204) besprochene Fall eintreten, dass ein solches Häutchen eine gleichförmige Schwärzung aufweist, da das aus verschiedenen Tiefen desselben kommende Licht sich für den Beobachter übereinander deckt. Diese Schlussfolgerung wird durch folgenden Versuch bestätigt.

Eine Glasplatte wurde zur Hälfte mit einer dickeren Collodiumschicht von etwas über Halbwellenlänge Dicke (ca. $0,6 \lambda_H$ im Collodium), zur Hälfte mit einer dünnen Schicht wie früher überzogen. Die reflectirende Wand bildete wieder ein Silberspiegel.

Fig. 5 zeigt das Ergebniss. Die untere Hälfte¹⁾ derselben entspricht der dickeren, die obere der dünneren Collodiumschicht. Auf letzterer erkennt man die Streifen, wie früher, während die andere Hälfte eine gleichförmige Lichtwirkung aufweist. Das Originalbild gestattet auch auf dieser Hälfte noch die Spectralstreifen zu unterscheiden — was auf dem vorliegenden Abdruck nicht mehr möglich — während von den Interferenzstreifen keine Spur zu finden ist. Dieselben hätten, da sie weiter als die Spectrallinien auseinanderliegen, noch leichter erkennbar sein müssen. Der

1) Die grössere Helligkeit auf dieser ganzen Hälfte ist durch die grössere Dicke und die dadurch gesteigerte Empfindlichkeit des Collodiumhäutchens bedingt; infolge dessen wirkte hier das Nebenlicht störender, welches bei den dünnen Häutchen nicht in Betracht kam.

Versuch durfte nicht in dieser Weise ausfallen, wenn die Erscheinung durch die Interferenz fortschreitender Wellen allein zu Stande kam. Er findet nur seine Erklärung durch die Annahme stehender Wellen, welche eben bei der Dicke des Häutchens eine Uebereinanderlagerung der Wirkung von Schwingungsbäuchen und -Knoten hervorbringen.

Versuch zu den Figuren 6 und 7.

Das wirksamste Mittel zur Beseitigung jedes Einwandes, welcher aus der im Collodium stattfindenden Reflexion entspringt, war offenbar die Beseitigung dieser Reflexion selbst.

Dazu wurde zwischen das Collodiumhäutchen und den Spiegel eine Flüssigkeit gebracht. Als solche diente Benzol mit einem Brechungsexponent für die Linie *D* gleich 1,50. Für dieselbe Linie wurde der Brechungsexponent des verwendeten Chlorsilbercollodiums in festem Zustande mit Hülfe des Abbe'schen Totalreflectometers gleich 1,53 bis 1,54 gefunden; derjenige der Glasplatte, welche das Collodiumhäutchen trug, war gleich 1,53. Für das brechbarere Licht, welches bei den Versuchen zur Verwendung kam, wurde der Unterschied der Brechungsexponenten noch etwas geringer, da Benzol eine grössere Dispersion als Chlorsilbercollodium und Glas besitzt; diese letzteren Körper stimmten untereinander merklich in der Dispersion überein.

Die Amplitude der jetzt noch im Collodium an Benzol stattfindenden Reflexion berechnet sich demnach zu etwa $\frac{1}{100}$ der Amplitude des einfallenden Lichtes, eine Grösse, der hier keine Bedeutung mehr zukommt.

Damit konnte die lichtempfindliche Schicht als in einen mit ihm optisch nahe homogenen Körper eingebettet, und jede störende Reflexion für beseitigt gelten.

Thatsächlich gelingt es bei einem derartigen Plattenpaar, dessen Zwischenraum mit Benzol ausgefüllt war, nicht mehr — weder im Natriumlicht, noch in spectral zerlegtem Licht — die Interferenzen dünner Blättchen wahrzunehmen.

Es fragte sich jetzt, ob auch unter diesen Umständen die photographischen Streifen auftreten. Dem Versuch setzten sich zwei Schwierigkeiten entgegen. Erstens verändert die Flüssigkeit durch capillare Kräfte leicht den Abstand

und die Neigung der Platten gegeneinander während des Exponirens. Dies tritt besonders dann ein, wenn sie Gelegenheit zum Verdunsten hat. Die Flüssigkeit wurde deshalb nach aussen mittelst eines Kittes abgesperrt. Dazu diente mit Erfolg ein eisenoxydhaltiger Wachs- und Colophoniumkitt (sogenannter Mendelejeff-Kitt), der zugleich die Platten in ihrer gegenseitigen Lage festhielt.

Eine zweite Schwierigkeit tritt bei der Entwicklung des Häutchens auf, welche in Gegenwart von Benzol nicht sauber vollzogen werden kann. Das Benzol wurde deshalb zunächst durch Alkohol entfernt, der Alkohol hinwieder durch Wasser. Erst dann wurde zum Entwickeln der Platte geschritten. Waren diese Vorsichtsmassregeln aber gut befolgt, so erhielt man jetzt die *photographischen Streifen in derselben Schärfe wie früher*.

Zur Gegenprobe für die ausreichende Beseitigung der störenden Reflexion durch das Benzol wurde die reflectirende Platte in gleicher Weise wie bei dem Versuch zu den Figuren 2 und 3 zur einen Hälfte von ihrer Silberbelegung entblösst, sodass hier die Reflexion an Glas stattfand. Da dieses fast den gleichen Brechungsexponenten wie das Chlorsilbercollodium besass (s. p. 223), so musste, falls eine merkliche Reflexion im Collodium an Benzol noch stattfand, auch in Benzol an Glas eine solche erfolgen. Es hätten dann also auch dem Glas gegenüber auf dem Häutchen Streifen sich bilden müssen. Das Ausbleiben der Streifen an dieser Stelle dagegen war ein Beweis für die hinreichende Vernichtung der störenden Reflexion.

Die Figuren 6 und 7¹⁾ zeigen das Ergebniss des Versuches. Die oberen Felder geben die Bilder auf den empfindlichen Häutchen wieder, die dem Glas — die unteren, die dem Silber gegenüberstanden. Während auf den ersteren keine Streifen wahrgenommen werden können, weisen die

1) Die beiden Figuren dienen einander zur Ergänzung. Auf Fig. 6 sind die Minima der unteren Hälfte, auf Fig. 7 die ganze obere Hälfte insbesondere die beiden H-Linien besser ausgeprägt. Man sieht daraus, dass Streifen, wenn überhaupt vorhanden, hier auch erkennbar sein würden. Andererseits hat gerade Fig. 7 mehr schadhafte Stellen, worauf schon oben hingewiesen wurde.

letzteren solche in der gleichen Weise wie bei den früheren Versuchen auf. Das Fehlen der Streifen in den oberen Hälften beweist die optische Homogenität der vor dem Spiegel gelegenen Körper. Die unteren Hälften geben somit *das Ergebniss der Lichtwirkung auf ein empfindliches Häutchen, das, in ein optisch homogenes Medium eingebettet, sich vor einem Silberspiegel befindet. Auf ein solches wirkt nur noch das einfallende und das am Spiegel zurückgeworfene Licht. Diese beiden Lichtbündel erzeugen also die scharf hervortretenden Interferenzstreifen der unteren Hälften der Figuren 6 und 7. Somit ist die Interferenz von einfallendem und reflectirtem Licht unmittelbar nachgewiesen, d. h. das Vorhandensein der stehenden Lichtwellen.*

§ 4. Die Lage der Schwingungsknoten und -Bäuche zur spiegelnden Fläche und die Frage nach der absoluten Phasenänderung des Lichtes bei senkrechter Reflexion (Fig. 8 u. 9).

Nachdem nachgewiesen war, dass man wirklich mit Hülfe des dünnen lichtempfindlichen Häutchens stehende Lichtwellen untersuchen kann, dachte ich zunächst daran, mit diesem Hilfsmittel die Entscheidung der alten Streitfrage nach der absoluten Phasenänderung des senkrecht reflectirten Lichtes herbeizuführen. Die bisherigen Versuche waren daran gescheitert, dass es nicht glückte, den Schwingungssinn des reflectirten Lichtes unmittelbar mit demjenigen des einfallenden zu vergleichen. Diese Möglichkeit lag jetzt vor. Wird der Schwingungssinn durch die Reflexion umgekehrt, so wirkt unmittelbar an der reflectirenden Fläche die zurückgeworfene Welle der einfallenden entgegen; und es muss daselbst ein Schwingungsknoten entstehen. Wird der Schwingungssinn aber bei der Reflexion nicht umgekehrt, so unterstützen sich in unmittelbarer Nachbarschaft der reflectirenden Fläche die einfallende und zurückgeworfene Welle; und es muss daselbst ein Schwingungsbauch entstehen.

Zur Entscheidung wurde eine mit dem empfindlichen Häutchen überzogene Glasplatte auf eine schwach gekrümmte Glaslinse so stark aufgedrückt, bis die Mitte der dabei entstehenden Newton'schen Ringe im reflectirten Licht dunkel erschien und auch bei weiterem Pressen dunkel blieb — ein

Zeichen dafür, dass sich jetzt die Platten an dieser Stelle berührten. Die Rückseite der Linse wurde wieder zur Abschwächung der Reflexion schwarz lackirt.

Nach Belichtung mit spectral zerlegtem Licht und Entwicklung entstand auf dem Häutchen ein Ringsystem, dessen *Centrum*, wie aus den Figuren 8 und 9 zu ersehen, *einem Minimum der Lichtwirkung entspricht*. Die Ringe sind bei den helleren Stellen der Figuren weniger scharf ausgebildet. Dies erklärt sich aus dem Umstand, dass die Reflexion bei dem vorliegenden Versuch nicht wie bei den meisten früheren an Silber, sondern an Glas stattfand. Die unter den gleichen Versuchsbedingungen entstandenen Streifen auf den unteren Hälften der Figuren 2 und 3 lassen das gleiche erkennen, worauf schon früher hingewiesen wurde.

Gegen die Beweiskraft vorliegenden Versuches könnte man einen Einwand erheben wegen der dabei im Collodium an Luft stattfindenden Reflexion. Indess nehme ich hier als durch die früheren Versuche bereits erwiesen an, dass die Interferenz einfallenden und reflectirten Lichtes bei dem auf dem Häutchen entstehenden Bild zum Ausdruck kommt. Dann wird sich aber auch die Amplitude des im Collodium an Luft reflectirten Lichtes zu der des einfallenden Lichtes addiren oder subtrahiren. Da dies längs der ganzen Fläche des Häutchens in der gleichen Weise geschieht und die reflectirte Amplitude nur einen kleinen Bruchtheil der einfallenden ausmacht, so ist der Erfolg der Reflexion im Collodium der gleiche, als ob die Amplitude des einfallenden Lichtes ein wenig geändert worden wäre. Auch nach dieser Aenderung bleibt dieselbe auf alle Fälle grösser, als die Amplitude des an der gekrümmten Glasfläche reflectirten Lichtes. Die Reflexion im Collodium kann demnach wohl eine Aenderung in der Intensität des ganzen Bildes, keinesfalls aber eine Vertauschung der Maxima und Minima, auf deren Lage es hier ankommt, zur Folge haben.

Ein anderer Einwand könnte vielleicht daraus entspringen, dass das Häutchen an der Stelle des Centrums der Ringe längere Zeit gepresst wird, wodurch ein Unterschied in der Empfindlichkeit oder Entwicklungsfähigkeit entstehen könnte. Dieser Einwand wird durch *Messung der Abstände*

der Stellen maximaler und minimaler Lichtwirkung von der reflectirenden Fläche an anderen Punkten als der Mitte der Ringe beseitigt.

Zu diesem Zwecke wurden vor der wirksamen Belichtung des Plattenpaares die dunkeln Ringe im senkrecht reflectirten Natriumlicht gemessen, in einem Falle zur Controle auch nach der Belichtung mit einem innerhalb der Beobachtungsfehler übereinstimmenden Ergebniss. Sodann wurden auch die bei der photographischen Entwicklung des Häutchens entstandenen Ringe der Messung unterzogen, und zwar längs eines Durchmessers derselben, welcher der Belichtung durch die nämliche Spectralfarbe ausgesetzt gewesen war. Längs des gleichen Durchmessers hatte vorher die Messung der Newton'schen Ringe im Natriumlicht stattgefunden.

Diese Messung der Newton'schen Ringe erlaubt die Entfernung des Häutchens von der reflectirenden Fläche an jedem Punkte zu bestimmen. Denn z. B. an den Punkten des ersten dunklen Ringes im senkrecht reflectirten Natriumlicht beträgt jene Entfernung $\frac{1}{2}\lambda_{Na}$, an den Punkten des zweiten $\frac{3}{2}\lambda_{Na}$ u. s. f.¹⁾

Es wurden nun in geeignetem Maassstabe diese Abstände als Abscissen und die zugehörigen Ringweiten als Ordinaten aufgetragen und die erhaltenen Punkte durch eine Curve verbunden. Diese Curve gestattete also zu jedem gegebenen Abstand des Häutchens vom Spiegel die zugehörige Ringweite zu finden. Dies war nöthig, weil für die Weite der photographisch entwickelten Ringe nicht die Wellenlänge des Natriumlichtes, sondern der bei der Belichtung wirksamen Farbe im Violetten (λ) massgebend war. Und zwar erforderte der vorliegende Zweck die Kenntniss der Ringweiten, welche Abständen des Häutchens vom Spiegel gleich einem Vielfachen von $\lambda/4$ entsprachen.

Diese der Curve entnommenen Ringweiten sind zum Vergleich mit den gemessenen Weiten der photographischen Ringe in den folgenden Tabellen zusammengestellt und zwar die letzteren in den ersten Spalten als „gemessene“, die

1) Dies ist bekanntlich eine Thatsache und nicht abhängig von einer besonderen Theorie.

ersteren in den zweiten Spalten als „graphisch interpolierte“ bezeichnet. Die dritten Spalten geben die zu den interpolierten Ringweiten zugehörigen Abstände des empfindlichen Häutchens vom Spiegel in Viertelwellenlängen der wirklichen Farbe (λ).

Die beiden Tabellen entsprechen zwei verschiedenen Versuchen und erforderten daher auch zwei verschiedene Curven zur Interpolation, da ja die gleichen Newton'schen Ringe bei der verschiedenen Krümmung der Platten gegeneinander in beiden Fällen verschieden weit waren. Bei dem einen, der Tab. 1 entsprechenden Versuch (Fig. 9) wurde die Weite der photographischen Ringe nur für solche maximaler Lichtwirkung, bei dem anderen der Tab. 2 entsprechenden Versuch (Fig. 8) auch für solche minimaler Lichtwirkung gemessen.

Tabelle 1.

Gemessene Ringweiten für Stellen maximaler Lichtwirkung ($\lambda = 399 \mu\mu$)	Graphisch interpolierte Ringweiten, entsprechend den in der dritten Spalte gegebenen Abständen des empfindlichen Häutchens vom Spiegel	Abstände ($\lambda = 399 \mu\mu$)
3,4 mm	3,1 mm	$1 \lambda/4$
	4,3 „	$2 \lambda/4 = 1 \lambda/2$
5,1 „	5,1 „	$3 \lambda/4$
	5,8 „	$4 \lambda/4 = 2 \lambda/2$
6,3 „	6,4 „	$5 \lambda/4$
	6,9 „	$6 \lambda/4 = 3 \lambda/2$

Tabelle 2.

Gemessene Ringweiten für Stellen maximal, minimal. Lichtwirkung ($\lambda = 409 \mu\mu$)	Graphisch interpolierte Ringweiten, entsprechend den in der dritten Spalte gegebenen Abständen des empfindlichen Häutchens vom Spiegel	Abstände ($\lambda = 409 \mu\mu$)
4,4 mm	4,1 mm	$1 \lambda/4$
5,1 mm	5,2 „	$2 \lambda/4 = 1 \lambda/2$
5,9 „	5,9 „	$3 \lambda/4$
6,5 „	6,5 „	$4 \lambda/4 = 2 \lambda/2$
7,0 „	7,0 „	$5 \lambda/4$
7,5 „	7,5 „	$6 \lambda/4 = 3 \lambda/2$

Wie man sieht, sind die auf gleicher Höhe stehenden Zahlen der ersten und zweiten Spalte fast identisch. Die Abweichungen in der obersten Reihe erklären sich sehr wahrscheinlich daraus, dass hier die Zahl der zweiten Spalte

durch Extrapolation und nicht durch Interpolation gefunden ist; denn der engste im Natriumlicht gemessene Ring entspricht der Dicke $\lambda_{\text{Na}}/2$, während jene obersten Zahlen der zweiten Spalten zu der Dicke $\lambda/4$ gehören, wobei $\lambda = \text{ca. } \frac{3}{2}\lambda_{\text{Na}}$. Die beiden Platten sind aber gerade hier, in der Nähe ihrer Berührungsstelle, am stärksten deformirt. Die beiden Tabellen lehren demnach das Folgende:

Bei Reflexion am optisch dichteren Medium befinden sich die Stellen minimaler Lichtwirkung der stehenden Lichtwellen in Abständen gleich dem Vielfachen einer halben Wellenlänge von der reflectirenden Fläche; die Stellen maximaler Lichtwirkung liegen inmitten dazwischen, nämlich in Abständen gleich dem ungeraden Vielfachen einer viertel Wellenlänge.

Damit in Uebereinstimmung ist das schon oben mitgetheilte Ergebniss, dass sich in der reflectirenden Fläche selbst ein Minimum der Lichtwirkung befindet.

Nimmt man an, dass die maximale Lichtwirkung der stehenden Wellen in den Schwingungsbäuchen, die minimale in den Schwingungsknoten stattfindet¹⁾, so folgt weiter: Bei Reflexion am optisch dichteren Medium liegen die Schwingungsknoten der stehenden Wellen in Abständen gleich dem Vielfachen einer halben Wellenlänge von der reflectirenden Fläche; die Schwingungsbäuche liegen inmitten dazwischen, nämlich in Abständen gleich dem ungeraden Vielfachen einer viertel Wellenlänge.

Da dann auch in der reflectirenden Fläche selbst ein Schwingungsknoten gelegen ist, so folgt, dass in dieser eine Umkehr des Schwingungssinnes bei der Reflexion erfolgen muss, d. i. in Uebereinstimmung mit der Fresnel'schen Theorie.

§ 5. Interferenz zweier sich rechtwinklig kreuzenden geradlinig polarisirten Lichtwellen, und die Frage nach der Schwingungsrichtung polarisirten Lichtes (Fig. 10—12).

Mit der Frage nach der Phasenänderung des senkrecht reflectirten Lichtes hängt diejenige nach der Schwingungsrichtung geradlinig polarisirten Lichtes aufs innigste zusammen (vgl. unten p. 239). Durch den zuletzt mitgetheilten Versuch schien die erste Frage im Fresnel'schen Sinne entschieden. Dann war auch die Antwort auf die zweite im

1) Eingehenderes darüber siehe unten p. 236.

gleichen Sinne zu erwarten. Indess schien mir diese Frage wichtig genug, um eine unmittelbare Entscheidung durch das Experiment zu verlangen. Die folgende Ueberlegung führte zu dem weiterhin mitgetheilten Versuch.¹⁾

Man denke sich ein Bündel geradlinig polarisirter Lichtstrahlen unter einem Einfallswinkel von 45° auf einen ebenen Spiegel auftreffen; dabei mögen zunächst die Lichtschwingungen senkrecht zur Einfallsebene, d. i. parallel zu dem Spiegel erfolgen; dann müssen dieselben auch nach der Reflexion dem Spiegel parallel verlaufen. Die Schwingungen des einfallenden und reflectirten Lichtes sind dann gleichfalls einander parallel, und es müssen deshalb sich durchkreuzende Strahlen des einfallenden und reflectirten Bündels miteinander zur Interferenz gelangen in der Weise, dass je nach dem Gangunterschied der Wellen eine gegenseitige Zerstörung oder Verstärkung der Schwingungen stattfindet. In diesem Falle muss also wie bei der normalen Incidenz ein Wechsel der resultirenden Schwingungsintensität von Ort zu Ort mit dessen Abstand vom Spiegel eintreten.

Anders, wenn die Schwingungen des unter 45° einfallenden Lichtes in der Einfallsebene selbst erfolgen. Die Schwingungen des reflectirten Lichtes finden dann gleichfalls in dieser statt. Da aber die einfallende und reflectirte Welle bei einer Incidenz von 45° auf einander senkrecht stehen, so müssen dann auch die Schwingungsrichtungen der beiden Wellen zu einander senkrecht verlaufen. Die beiden Schwingungen sich kreuzender Strahlen werden jetzt zwar ebenfalls sich zu einer einzigen zusammensetzen, aber eine Interferenz in der Weise, dass eine gegenseitige Vernichtung oder Unterstützung der Schwingungen eintreten könnte, ist ausgeschlossen.

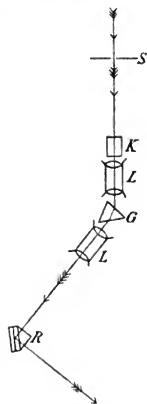
1) Nachdem mir dieser Versuch bereits geglückt war, erfuhr ich durch private Mittheilung, dass Hr. Dr. Wilhelm Zenker einen ähnlichen Versuch, auf gleicher Ueberlegung fussend, schon im Jahre 1867 vorgeschlagen — aber nicht ausgeführt — und dafür von der Pariser Akademie eine Medaille erhalten hat (s. *Compt. rend.* 66. p. 932—934 und p. 1255; 67. p. 115. 1868). Zenker empfiehlt als Untersuchungsmethode gleichfalls die Photographie, meint aber, im Gegensatz zu dem hier beschriebenen Verfahren, man könne dicke Schichten benutzen und solle die darauf entstehenden, um nicht ganz Wellenlänge von einander entfernten Interferenzstreifen mit dem Mikroskop untersuchen.

sen. Die resultirende Schwingungsintensität bleibt stets gleich der Summe der Intensitäten der zu einander senkrechten Componenten, welchen Gangunterschied auch diese gegeneinander haben mögen. In diesem Falle ist also die resultirende Intensität an jedem Ort die gleiche, unabhängig von dessen Entfernung vom reflectirenden Spiegel.

Denkt man sich nun wie bei früheren Versuchen in der Nähe des Spiegels, schwach gegen denselben geneigt, ein lichtempfindliches Häutchen angebracht, so sind für die beiden Fälle verschiedene Ergebnisse zu erwarten. Im ersten, bei dem einfallendes und reflectirtes Licht parallel schwingen, und infolge dessen Interferenz eintritt, müssen wie früher beim Entwickeln des Häutchens Streifen entstehen; im zweiten kann dies nicht eintreten, weil hier eine Interferenz der beiden Wellen, da sie zu einander senkrecht schwingen, ausgeschlossen ist.

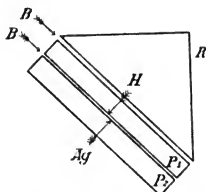
Auf dieser Ueberlegung fusst der folgende Versuch. Zwischen Spalt und erster Linse der früheren Versuchsanordnung wurde ein Kalkspathprisma *K* eingeschaltet (siehe beistehende Figur), so dass an Stelle des einen Spectrums zwei vertical übereinanderliegende Spectra traten. Zur Vermeidung eines Uebereinandergreifens derselben war der Spalt etwas verkürzt worden. Die beiden Spectra enthielten geradlinig polarisirtes Licht, dessen Polarisationssebene im einen horizontal, im anderen vertical lag.

Um bequem einen Einfallswinkel von 45° zu erzielen, bediente ich mich eines rechtwinkligen Glasprismas, auf dessen eine Kathetenfläche das Licht senkrecht auffiel. Dann wurde die Hypotenusenfläche von demselben unter 45° getroffen. Auf diese Fläche wurde das Plattenpaar der früheren Versuche aufgekittet (siehe umstehende Figur, p. 232), nachdem zuvor zwischen Prisma und Platten Benzol gebracht war, um eine Totalreflexion des Lichtes zu vermeiden.



- S* : Spalt.
K : Kalkspathprisma.
L : Achrom. Linsensysteme.
G : Gleichseit. Glasprisma.
R : Rechtwinkliges Glasprisma mit Doppelplatten.

Zum gleichen Zwecke war auch der Zwischenraum zwischen dem Häutchen und dem Silberspiegel mit Benzol ausgefüllt worden. Da die sämtlichen so zusammengefügt Körper,



R : Rechtwinkliges Glasprisma.
*P*₁ : Glasplatte mit lichtempfindlichem Häutchen (*H*).
*P*₂ : Glasplatte mit Silberspiegel (*Ag*).
B : Benzol zwischen den Platten.

Prisma, Benzol, Glasplatte, Colloidumhäutchen annähernd übereinstimmende Brechungsverhältnisse hatten, so stellten sie einen *nahe optisch homogenen Körper* dar, welcher im wesentlichen nur vom einfallenden und dem vom Silberspiegel zurückgeworfenen Licht durchsetzt wurde. In dem davor befindlichen Colloidumhäutchen durchdringen sich demnach zwei rechtwinklig gekreuzte Lichtwellen, deren Schwingungen längs eines Flächenstückes

des Häutchens miteinander parallel, längs des anderen zu einander senkrecht erfolgten.

Einstellung der Platten. — Um den Polarisations-ebenen der aus dem Kalkspathprisma austretenden beiden Bündel die Richtung parallel und senkrecht zum Spalt zu geben, wurde dasselbe um eine horizontale Axe so weit gedreht, bis die identischen Linien der beiden Spectralbilder ihre gegenseitige Verlängerung bildeten.

Zur Orientirung des rechtwinkligen Prismas sammt Plattenpaar wurde dasselbe auf das Tischchen eines Spectrometers gesetzt und mit seinen Flächen zur Axe desselben parallel eingestellt. Mit Hülfe der Fusschrauben konnte der Axe des ganzen Apparates eine zur Richtung der einfallenden Strahlen senkrechte Lage gegeben werden. Durch eine Drehung des Tischchens gelangte dann die eine Kathetenfläche des Prismas in eine solche Lage, dass sie das einfallende Lichtbündel in sich selbst zurückwarf. Da indess die beiden aus dem Kalkspathprisma austretenden Strahlenbündel einen kleinen Winkel einschliessen, konnte die ganze Orientirung nur für das eine Bündel genau vollzogen werden. Aus später leicht ersichtlichen Gründen geschah dies für das senkrecht zur Einfallsebene polarisirte Bündel.

Dieser Orientirung zufolge durchsetzte das Licht die Hypothenusenfläche des Prismas unter 45° und somit auch

das ihr parallele Collodiumhäutchen annähernd unter demselben Winkel, da der Brechungsexponent des Collodiumhäutchens mit ca. 1,53 von dem des Prismas mit 1,52 (für D) nahe zusammenfiel.

Zuletzt war noch das Plattenpaar in eine solche Entfernung von der projicirenden Linse zu rücken, dass das Spectralbild auf dem Häutchen entworfen wurde. Da die Ebene des letzteren gegen das einfallende Lichtbündel unter 45° geneigt war, so konnte dies genau nur für eine Farbe erreicht werden, wozu die Stelle maximaler photographischer Wirkung im Spectrum ausersehen wurde. Zur Einstellung des Häutchens war auf dem ihm anliegenden Silberspiegel ein kleines Kreuz¹⁾ eingeritzt. Dasselbe konnte durch die zweite von den reflectirten Strahlen durchsetzte Kathetenfläche des rechtwinkligen Prismas beobachtet und mittelst Parallelverschiebung des ganzen Apparates so orientirt werden, dass es gegen die im Spectrum sichtbaren Linien keine Parallaxe zeigte.

Die ganze Orientirung war, so weit thunlich, schon vor Einsetzen des empfindlichen Häutchens vorbereitet. Die endgültige Einstellung geschah möglichst rasch mit sehr eng geschraubtem Spalt. Die dabei stattfindende Belichtung kam bei der Expositionsdauer von etwa einer halben Stunde bei weiter geöffnetem Spalt nicht in Betracht.

Versuchsergebniss (Fig. 10 und 11).

Die Figuren 10 und 11 stellen Bilder dar, welche auf zwei unter den beschriebenen Bedingungen belichteten Häutchen beim Entwickeln entstanden. Man gewahrt auf jedem zwei übereinander liegende Spectra. Dabei lag die *Polarisationsebene für die oberen Spectren zur Einfallsebene parallel, für die unteren zu derselben senkrecht. Wie man sieht, sind die ersteren von scharfen Interferenzstreifen durchzogen, während die unteren keine solchen aufweisen.*²⁾

1) Dieses bildete sich auf dem Häutchen ab und ist auf den unteren Feldern der Figuren 10—12 erkennbar.

2) Fig. 10 zeigt die ganze Erscheinung deutlicher; Fig. 11 hat dagegen den Vorzug der schärferen Einstellung der Spectralstreifen; die Orientirung des Häutchens scheint dagegen hier nicht so genau gewesen zu sein, da bei aufmerksamem Betrachten auch auf dem unteren Feld Streifen bemerklich sind, wenn auch nur sehr schwach angedeutet (vgl. das Folgende).

Die Bildung der Streifen tritt also ein, wenn die Polarisationssebene mit der Einfallsebene zusammenfällt; sie bleibt aus, wenn die erstere zur letzteren senkrecht steht.

Das exacte Gelingen dieses Versuches hängt von der richtigen Orientirung des Häutchens ab. Ich hatte bei den ersten Versuchen der Art auf diesen Umstand nicht geachtet und erhielt infolge dessen auch in dem anderen Spectrum Streifen, wenn auch nur ganz verwaschene. Als ich indess die Orientirung in der beschriebenen Weise ausführte, wobei die Abweichung des Einfallswinkels von 45° wohl höchstens 2° betragen mochte, entstanden die in den Fig. 10 u. 11 wiedergegebenen Bilder.

Bei einem weiteren Versuch drehte ich absichtlich das Häutchen aus der richtigen Lage um etwa 6° heraus. Dies hatte zur Folge, dass die Streifen auch in dem Spectrumbild, dessen zugehörige Polarisationssebene zur Einfallsebene senkrecht stand, wieder auftraten, nur weniger deutlich, als im anderen Spectrum.

Versuch zu Fig. 12.

Um mich auch hier zu überzeugen, dass die geringe noch verbleibende Reflexion im Collodium an Benzol nicht von störendem Einfluss ist, wurde ähnlich wie bei einem früheren Versuch bei senkrechter Incidenz (zu Fig. 6 und 7) die reflectirende Silberschicht zur Hälfte entfernt, sodass an der entblösten Stelle die Reflexion an Glas stattfand. Die Glasplatte wurde hier wieder auf der Rückseite schwarz lackirt. Die Reflexion in Benzol an Glas kommt derjenigen in Collodium an Benzol annähernd gleich (s. p. 223). Wäre dieselbe von merklichem Betrag, so müsste sie Anlass zu Streifenbildung auf dem empfindlichen Häutchen geben; wo nicht, so ist hier das einfallende Licht das einzig wirksame und es können keine Streifen auftreten.

Für diesen Versuch wurde das Kalkspathprisma der vorigen Anordnung durch ein Nicol ersetzt, welches zur Einfallsebene parallel polarisirtes Licht auf das Plattenpaar gelangen liess. Fig. 12 zeigt das Versuchsergebniss; das obere Feld der Figur entspricht der Reflexion an Glas, das untere derjenigen an Silber. Während auf dem letzteren

genau so, wie auf den oberen Partien der Figuren 10 und 11 die Streifen scharf ausgebildet sind, können auf dem anderen Feld der Fig. 12 keine solchen, oder wenigstens nur schwache Andeutungen davon wahrgenommen werden, zum Zeichen dafür, dass die Reflexion in Benzol an Glas und mithin diejenige im Collodium am Benzol auch bei einem Einfallswinkel von 45° nicht von Belang ist.

Formulirung des Versuchsergebnisses.

Wie schon oben gesagt, und wie die Figuren 10 und 11 beweisen, tritt die Streifenbildung ein, wenn die Polarisationssebene des einfallenden Lichtes mit der Einfallsebene zusammenfällt, sie bleibt aus, wenn die erstere zur letzteren senkrecht steht. Mit anderen Worten:

Wenn sich zwei geradlinig polarisirte, cohärente Lichtwellen unter rechtem Winkel durchkreuzen, so erfährt ein an der Kreuzungsstelle aufgestelltes lichtempfindliches Häutchen eine mit dem Gangunterschied periodisch wechselnde chemische Lichtwirkung, wofern die Polarisationssebenen der beiden Wellen zusammenfallen, dagegen erfolgt eine vom Gangunterschied unabhängige, gleichförmige Lichtwirkung, wenn die Polarisationssebenen der Wellen aufeinander senkrecht stehen.

Dies der unmittelbare Ausdruck der Thatfachen. Um in den Vorgang tiefer einzudringen, erinnere ich an die eingangs dieses Paragraphen angestellte Ueberlegung. Dieselbe hatte dargethan, dass die Interferenz der beiden Wellen dann ausgeschlossen ist, wenn ihre *Schwingungen in der Einfallsebene* stattfinden, da diese dann gegen einander in senkrechten Richtungen erfolgen. Der Versuch ergab nun, dass eine Interferenz thatsächlich nicht eintritt, wenn die *Polarisationsebene* der einfallenden Wellen *zur Einfallsebene senkrecht* steht. Zur gleichen Zeit erfolgen also die Schwingungen des einfallenden Lichtes in der Einfallsebene, während seine Polarisationssebene zu dieser senkrecht steht. Das heisst also: *die Lichtschwingungen stehen gleichfalls zur Polarisationssebene senkrecht.*

Diese Darstellung bedarf indess einer wesentlichen Erläuterung. Es sind ja nicht unmittelbar die Lichtschwingungen, sondern deren photographisch chemische Wirkungen, die

beim Experiment in die Erscheinung treten. Die obige Darstellung wird also streng richtig erst, wenn man die „Lichtschwingungen“ ersetzt durch diejenigen Schwingungen, welche die photographisch-chemische Wirkung hervorbringen, oder kurz die „*chemisch wirksamen Schwingungen*“. Dabei bleibt unentschieden, was schwingt; ob das einfach materielle Theilchen sind oder verwickeltere Bewegungszustände oder Spannungszustände, die einem periodischen Wechsel längs einer bestimmten Richtung unterliegen. In diesem Sinne kann das Versuchsergebniss auf folgende Weise formulirt werden:

Die chemisch wirksamen Schwingungen einer geradlinig polarisirten Lichtwelle stehen auf deren Polarisationssebene senkrecht.

Macht man die Annahme, dass die chemisch wirksamen Schwingungen mit den Lichtschwingungen selbst zusammenfallen, so folgt weiter: die Lichtschwingungen stehen zur Polarisationssebene senkrecht.

Das ist wieder in Uebereinstimmung mit der Fresnel'schen Theorie.

§ 6. Ergebnisse der Versuche für die Theorien des Lichtes.

I. für die mechanischen Lichttheorien.

Der Einfachheit der Darstellung halber sprach ich bisher kurzweg von Lichtschwingungen und verstand darunter in Uebereinstimmung mit der Grundannahme der mechanischen Lichttheorien die Schwingungsbewegungen desjenigen Mediums, welches die Fortpflanzung des Lichtes durch den sogenannten leeren Raum vermittelt. Die beiden Hauptvertreter dieser Theorien gelangen nun bekanntlich bezüglich der absoluten Phasenänderung des senkrecht reflectirten Lichtes und bezüglich der Schwingungsrichtung geradlinig polarisirten Lichtes zu verschiedenen Ergebnissen. Die in den beiden letzten Paragraphen mitgetheilten Versuche scheinen im Fresnel'schen Sinne zu entscheiden. Um diese Folgerung streng zu machen, musste in beiden Fällen noch eine Annahme zugezogen werden.

Für den ersten Streitpunkt hatte sich als unmittelbarer Ausdruck der Thatsachen ergeben, dass bei senkrechter Reflexion am optisch dichteren Medium ein Minimum der

Lichtwirkung der stehenden Wellen unmittelbar an der reflectirenden Fläche lag, dass hier ein Knotenpunkt der chemisch wirksamen Schwingungen auftrat. Um hieraus den Schluss ziehen zu können, dass die Schwingungsrichtung des Lichtes bei der Reflexion umgekehrt wird, muss man offenbar die Annahme zuziehen, dass die Minima der Lichtwirkung in den Schwingungsknoten der stehenden Lichtwellen liegen, dass die Knotenpunkte der chemisch wirksamen Schwingungen mit den Knotenpunkten der Lichtschwingungen zusammenfallen.

Für den zweiten Streitpunkt konnte aus dem Experiment mit Sicherheit gefolgert werden, dass die chemisch wirksamen Schwingungen einer geradlinig polarisirten Lichtwelle auf deren Polarisationssebene senkrecht standen. Das gleiche kann von den Lichtschwingungen selbst nur ausgesagt werden, wenn man annimmt, dass sie mit den chemisch wirksamen Schwingungen zusammenfallen.

Die Einsicht in diese Vorgänge kann noch einen Schritt weiter gefördert werden, wenn man den Lloyd'schen¹⁾ Versuch oder den bezüglich der zulässigen Folgerungen gleich bedeutenden Fresnel'schen Dreispiegelversuch²⁾ zuzieht. Beim Lloyd'schen Versuch gelangt bekanntlich die unmittelbar von einer Lichtquelle kommende Welle mit der bei streifendem Einfall an einem Spiegel zurückgeworfenen Welle zur Interferenz. Die Mitte der daraus entstehenden Interferenzerscheinung, welche gleichen Wegen der beiden Lichtwellen entspricht, bleibt dunkel. Daraus folgt, dass der Schwingungssinn des Lichtes bei streifender Reflexion am optisch dichteren Medium umgekehrt wird.

Hieraus kann aber für die Phasenänderung bei senkrechter Reflexion ohne weiteres ein Schluss nicht gezogen werden.³⁾ Dies hängt davon ab, von welcher Annahme über

1) Lloyd, Pogg. Ann. 45. p. 95. 1838.

2) Fresnel, Pogg. Ann. Ergbd. 2. p. 345. 1845.

3) Diesen Fehler hatte ich in einer früheren Arbeit (Wied. Ann. 31. p. 657. 1887) begangen. Hr. Voigt hat die Freundlichkeit gehabt, mich darauf aufmerksam zu machen (Wied. Ann. 35. p. 99. 1888) und dabei auf eine Arbeit Hrn. Mascart's (Journ. de phys. 8. p. 183. 1888) zu verweisen, welcher die oben folgende Darstellung über den Zusammenhang der Phasenänderung bei senkrechter Reflexion mit der Schwingungsrichtung des polarisirten Lichtes entnommen ist. Die Angabe Hrn.

die Schwingungsrichtung des polarisirten Lichtes man ausgeht. Bekanntermassen erleidet die Phasenänderung des senkrecht zur Einfallsebene *polarisirten* Lichtes bei stetig wechselndem Einfallswinkel im Augenblick des Durchgangs durch den Polarisationswinkel eine fast sprungweise Aenderung um eine halbe Schwingungsperiode. Betrachtet man also beispielsweise das senkrecht zur Einfallsebene *schwingende* Licht, dessen Phase dem Lloyd'schen Versuch zufolge bei streifender Reflexion um eine halbe Schwingungsperiode sich ändert, so wird daraus für die senkrechte Reflexion entweder die Phasenänderung einer ganzen Schwingungsperiode, d. i. gleich bedeutend mit der Phasenänderung Null, oder diejenige einer halben folgen: je nachdem beim Durchgang durch den Polarisationswinkel ein Sprung der Phasenänderung stattgefunden hat oder nicht.

Das hängt aber davon ab, ob das senkrecht zur Einfallsebene *schwingende* Licht auch für solches gilt, das senkrecht zu derselben *polarisirt* ist oder vielmehr in derselben. Neumann macht die erstere, Fresnel die letztere Annahme. Nach der ersteren erleidet deshalb das am optisch dichteren Medium senkrecht reflectirte Licht die Phasenänderung Null, nach der letzteren die Phasenänderung einer halben Schwingungsperiode.

Aus dieser Darlegung, welche, von jeder Theorie absehend, allein auf den Lloyd'schen Versuch und das Verhalten der Phasenänderung bei Reflexion unter dem Polarisationswinkel gestützt ist, wird ersichtlich, dass die Annahmen,

Voigt's, als hätte ich das Newton'sche Experiment der Farbenringe für entscheidend zwischen der Fresnel'schen und Neumann'schen Theorie angesehen, beruht auf einem Missverständniss. Dieses Experiment war an der citirten Stelle meiner Arbeit nur in dem Sinne angeführt, dass es die Phasenänderung Null für die Reflexion am optisch dünneren Medium ergäbe, wenn für die Reflexion am optisch dichteren die Phasenänderung einer halben Wellenlänge feststand, wobei eben das letztere als durch den Lloyd'schen Versuch bewiesen angesehen worden war. Die von Hrn. Voigt in der nämlichen Arbeit (Wied. Ann. 35. p. 97. 1888) erhobenen Einwände gegen meine Versuche über die Phasenänderung bei sehr dünnen Metallschichten (Wied. Ann. 31. p. 667. 1887) erachte ich nicht für zutreffend und behalte mir vor, an anderer Stelle darauf zurückzukommen.

welche über die Phasenänderung bei senkrechter Reflexion und über die Schwingungsrichtung des polarisirten Lichtes gemacht werden können, nicht voneinander unabhängig sind. Nimmt man an: Schwingungsrichtung zur Polarisationssebene parallel, so folgt: Phasenänderung bei senkrechter Reflexion am optisch dichteren Medium gleich Null; nimmt man aber an: Schwingungsrichtung zur Polarisationssebene senkrecht, so folgt: Phasenänderung gleich einer halben Schwingungsperiode.

Diese Beziehung ist auch für die beiden oben besprochenen Annahmen über das Verhältniss der Lichtschwingungen zu den chemisch wirksamen Schwingungen massgebend. Nimmt man die Parallelität der letzteren zu den Lichtschwingungen an, so ist man durch die Versuche gebunden, auch anzunehmen, dass die Schwingungsbäuche der Lichtwellen die maximale chemische Wirkung ausüben. Denn bei dieser Annahme lehrt der Versuch über die Interferenz rechtwinklig gekreuzter Lichtwellen (§ 5 p. 236), dass die Lichtschwingungen zur Polarisationssebene senkrecht stehen müssen. Daraus folgt vermöge des Lloyd'schen Versuches die Umkehr der Schwingungsrichtung bei senkrechter Reflexion am optisch dichteren Medium. Dann beweist aber der Versuch über die Entfernung der Punkte maximaler Lichtwirkung von der reflectirenden Fläche (§ 4 p. 229), dass die Knotenpunkte der stehenden Lichtwellen mit den Knotenpunkten der chemisch wirksamen Schwingungen zusammenfallen, d. h. also:

Aus der Annahme, dass die Lichtschwingungen mit den chemisch wirksamen Schwingungen zusammenfallen, folgt vermöge der Experimente, dass die maximale chemische Wirkung stehender Lichtwellen in den Schwingungsbäuchen derselben stattfindet, und umgekehrt.

Wollte man annehmen, dass die Lichtschwingungen auf den chemisch wirksamen Schwingungen senkrecht stehen, so müsste man auch zugeben, dass die maximale chemische Wirkung stehender Lichtwellen in den Schwingungsknoten stattfindet, und umgekehrt.

Man wird zugeben, dass von diesen beiden Annahmen sammt der jeweils daran geknüpften Folgerung die erstere eine anschaulichere Auffassung der in Rede stehenden Vor-

gänge gewährt; man wird sie denselben mit Recht zu Grunde legen, so lange nicht neue Thatsachen ein anderes beweisen. Thut man dies aber, so entscheiden die mitgetheilten Versuche in schlagender Weise im Sinne der Fresnel'schen Theorie: die Lichtschwingungen stehen zur Polarisations-ebene senkrecht.

II. Ergebnisse für die electromagnetische Lichttheorie.

Ehe ich zu den ersten Experimenten dieser Arbeit schritt, waren mir an deren Gelingen im Hinblick auf die electromagnetische Lichttheorie Zweifel aufgestiegen. Bekanntlich hat Hertz gezeigt, dass bei stehenden electromagnetischen Wellen die Schwingungsknoten der electricischen Kräfte mit den Schwingungsbäuchen der magnetischen zusammenfielen. Wären nun beiderlei Kräfte in gleicher Weise an der chemischen Wirkung betheiligt gewesen, so hätten stehende Lichtwellen durch dieselbe nicht nachgewiesen werden können. Dass in Wirklichkeit nur die eine Art von Kräften chemische Wirkungen hervorbringen konnte, ist durch das Gelingen der Versuche dargethan. Es fragt sich nur noch, welche Kräfte.

Nach Hertz liegt nun ein Schwingungsknoten der electricischen Kräfte nahezu in der reflectirenden Wand, die übrigen davon in Entfernungen gleich dem Vielfachen einer halben Wellenlänge. Diese Wand bestand aus einer metallischen Fläche. Zum Vergleich dieser Versuche mit den meinen wird man die Reflexion der electricischen Schwingungen an der metallischen Wand mit der Reflexion des Lichtes am optisch dichteren Medium vergleichen müssen und nicht am optisch dünneren. Das erstere fand aber bei meinen entsprechenden Versuchen (§ 4) statt. Dieselben ergaben, dass ein Punkt minimaler chemischer Wirkung in der reflectirenden Fläche, die übrigen davon in Entfernungen gleich dem Vielfachen einer halben Wellenlänge lagen. Setzt man also Lichtwelle und electromagnetische Welle als gleichbedeutend, so folgt:

In den Schwingungsknoten der electricischen Kräfte findet ein Minimum, in den Schwingungsbäuchen derselben ein Maximum der chemischen Wirkung statt; oder: die chemische Wirkung der

Lichtwelle ist an das Vorhandensein der Schwingungen der electrischen und nicht der magnetischen Kräfte geknüpft.

Zu einem damit übereinstimmenden Ergebniss gelangt man, wenn man die Versuche von Trouton¹⁾ zum Vergleich mit den meinen heranzieht. Derselbe fand, dass electrische Schwingungen bei allen Einfallswinkeln an einer dicken Wand (Mauer) zurückgeworfen werden, wenn die *Schwingungen* zur Wand parallel, d. i. senkrecht zur Einfallsebene erfolgten; fanden sie *in der Einfallsebene* statt, so gab es einen Einfallswinkel, den Polarisationswinkel, bei welchem keine Reflexion eintrat. Da nun bekanntlich für die Reflexion des Lichtes beim Polarisationswinkel eine Auslöschung erfolgt, wenn seine *Polarisationsebene* zur *Einfallsebene* senkrecht steht, so folgt nach Trouton, dass die *Schwingungen der electrischen Kräfte* zur *Polarisationsebene* senkrecht stehen. Nun haben aber meine Versuche (§ 5 p. 236) gezeigt, dass die *chemisch wirksamen Schwingungen einer geradlinig polarisirten Lichtwelle* zu deren *Polarisationsebene* gleichfalls senkrecht stehen. Die Vereinigung dieser beiden Sätze ergibt daher:

Die chemisch wirksamen Schwingungen und die Schwingungen der electrischen Kräfte sind gleich gerichtet; oder auch in genauer Uebereinstimmung mit dem schon oben gefundenen Ergebniss: die chemische Wirkung der Lichtwelle ist an das Vorhandensein der Schwingungen der electrischen und nicht der magnetischen Kräfte geknüpft.

Wenn sich das Ergebniss der vorliegenden Untersuchung in solch einfacher Weise mit der Sprache der electromagnetischen Lichttheorie ausdrücken lässt, so fehlt dieser Darstellung bei unserer Unbekanntschaft mit dem Wesen der Electricität doch die Anschaulichkeit. Während bei der electromagnetischen Lichttheorie die aufeinander senkrecht stehenden Schwingungen der electrischen und magnetischen Kräfte einer geradlinig polarisirten Lichtwelle als gleichberechtigt erscheinen, treten bei dieser Untersuchung die zur Polarisationssebene senkrecht erfolgenden Schwingungen in den Vordergrund. In Anbetracht des Strebens der Physik, alle Erscheinungen als Bewegungsvorgänge auffassen zu ler-

1) Trouton, Nature 39. p. 393. 1889.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XL.

nen, und insbesondere auch unserer Vorstellungen über die kinetische Natur der chemischen Zersetzung wird man die Wechselwirkung zwischen dem lichtvermittelnden Medium und den Körpertheilchen am leichtesten verstehen können, wenn man sich Schwingungen der letzteren durch gleichgerichtete Schwingungen des ersteren hervorgerufen denkt.

§ 7. Zusammenfassung und Schluss.

Durch vorstehende Arbeit wurde der experimentelle Nachweis für das Vorhandensein stehender Lichtschwingungen geliefert. Ein lichtempfindliches, vollkommen durchsichtiges Collodiumhäutchen, von einer gegen die Lichtwellenlänge geringen Dicke, befand sich, zwischen optisch mit ihm nahezu homogenen Körpern eingebettet, in geringer Entfernung vor einem Metallspiegel, gegen diesen schwach geneigt. Nach längerer Belichtung mit spectral zerlegtem Licht wurde das Häutchen der photographischen Entwicklung unterzogen, welche auf demselben Streifen entstehen liess, die, wie nachgewiesen wurde, allein durch die Wirkung stehender Lichtwellen veranlasst sein konnten.

Eine genauere Untersuchung der stehenden Wellen (§ 4) lehrte, dass bei senkrechter Reflexion am optisch dichteren Medium die Knotenpunkte der chemischen Lichtwirkung in Abständen gleich dem Vielfachen einer halben Wellenlänge von der reflectirenden Fläche, die Bäuche inmitten dazwischen, nämlich in Abständen gleich dem ungeraden Vielfachen einer viertel Wellenlänge lagen.

Versuche, bei welchen zwei geradlinig polarisirte Lichtwellen sich rechtwinklig durchkreuzten (§ 5), zeigten, dass eine durch die chemische Wirkung auf das empfindliche Häutchen erkennbare Interferenz der beiden Wellen eintrat, wenn ihre Polarisations Ebenen zusammenfielen, dagegen ausblieb, wenn dieselben aufeinander senkrecht standen. Es war daraus zu folgern, dass die chemisch wirksamen Schwingungen einer geradlinig polarisirten Lichtwelle zu deren Polarisations Ebene senkrecht stehen.

Zuletzt wurden die Ergebnisse der Versuche für die Theorien des Lichtes besprochen (§ 6). Davon sei nur hervorgehoben, dass man zu der anschaulichsten Vorstellung

der bei den Versuchen zu Tage tretenden Vorgänge geführt wird, wenn man annimmt, dass Schwingungen des lichtvermittelnden Mediums gleichgerichtete Schwingungen der Körpertheilchen hervorrufen, welche die photographisch-chemische Veränderung des empfindlichen Häutchens bewirken. Mit Zugrundelegung dieser Annahme führen die Experimente eine Entscheidung zwischen den mechanischen Lichttheorien zu Gunsten der Fresnel'schen herbei.

In der Sprache der electromagnetischen Lichttheorie ausgedrückt, lehren die Versuche, dass die chemische Wirkung einer geradlinig polarisirten Lichtwelle an das Vorhandensein der electrischen und nicht der magnetischen Schwingungen geknüpft ist.

Was die hier angewendete Untersuchungsmethode betrifft (vgl. darüber auch p. 216), so stellt das dünne, lichtempfindliche Häutchen gewissermassen ein durchsichtiges Auge dar, welches gleichzeitig von entgegengesetzten Seiten Lichteindrücke aufnehmen kann. Während man bisher für die Untersuchung der Lichtbewegung an einem Orte darauf angewiesen war, aus der von dort in unser Auge fortgepflanzten Bewegung einen Schluss zu ziehen, ist jetzt die Möglichkeit gegeben, die Lichtbewegung an Ort und Stelle nach Amplitude, Phase und Schwingungsrichtung zu untersuchen.

Phys. Inst. d. Univ. Strassburg i. E.

III. *Ueber die electromotorischen Kräfte zwischen Glas und Amalgamen*¹⁾; von G. Meyer.

Habilitationsschrift.

Elemente, in denen der Electrolyt Glas ist, sind bereits hergestellt von Buff²⁾, W. Thomson³⁾, Giese⁴⁾, indessen sind sie einer näheren Untersuchung nicht unterzogen. Aufgabe der nachfolgenden Untersuchung ist es, die electromotorischen Kräfte zu messen, welche in Elementen auftreten, die nach dem Schema:



zusammengesetzt sind. Das Glas wurde stets in der Form eines Reagensrohres angewendet und das Element bei so hoher Temperatur (200 bis 250°) untersucht, dass das Glas eine genügende Leitungsfähigkeit zeigte. Die Messung der electromotorischen Kräfte geschah nach der Poggendorff'schen Compensationsmethode unter Benutzung eines Siemens'schen Universalwiderstandskastens; nur trat an die Stelle des Galvanometers das Capillarelectrometer. Es wurden stets unmittelbar nacheinander das zu untersuchende und das Normalelement mit drei hohen Daniells compensirt. Geringe Kräfte bis zu 0,3 Volt konnte man direct am Electrometer ablesen. Zu dem Zweck war das Instrument geeignet, indem man ein gewöhnliches Daniell'sches Element, dessen electromotorische Kraft mit der eines Clarkelementes verglichen war, durch einen grossen äusseren Widerstand schloss und von zwei passend gewählten Punkten desselben zum Capillarelectrometer abzweigte. Im Verlaufe der Untersuchung kamen mehrere Capillaren von verschiedener Empfindlichkeit zur Anwendung. Die Genauigkeit der Beobachtungen war eine solche, dass man unter gewöhnlichen Verhältnissen

1) Ein Theil der Resultate ist bereits mitgetheilt auf der Naturforscherversammlung zu Heidelberg im September 1889.

2) Buff, Liebig's Ann. **90**. p. 259. 1857.

3) W. Thomson, Proc. of Roy. Soc. **23**. p. 463. 1875.

4) Giese, Wied. Ann. **9**. p. 205. 1880.

0,001 Volt mit Sicherheit erkennen konnte; bei Temperaturen unter 200° war aber die Empfindlichkeit der Methode eine wesentlich geringere, denn bei dem grossen Widerstande der Glaszelle lud das Electrometer sich nur äusserst langsam und zeigte geringe Potentialdifferenzen nicht mehr an, obgleich bei genügender Leitungsfähigkeit die Einstellungen augenblicklich erfolgten. Als Normalelement wurde ein Clark-element angewendet, welches Hr. Dr. Wolff¹⁾ im hiesigen Institut angefertigt hatte. Dasselbe vollständig in Glas eingeschmolzen zeigte sich innerhalb dreier Jahre sehr constant. Diese Constanz wurde controllirt durch Vergleichung mit zwei Calomelelementen, welche mir Hr. Prof. Warburg zur Verfügung stellte. Einige von mir selbst aus ganz verschiedenen Materialien angefertigte Clarkelemente hatten dieselbe electromotorische Kraft, wie das Wolff'sche, zeigten aber nach mehrmonatlichem Gebrauche eine starke Abnahme derselben, vielleicht weil der Verschluss (sie waren durch eine Gusschicht von Wachs und Kolophonium gegen die Luft geschützt) weniger gut war.

Da das als Electrolyt dienende Glas stets in der Form eines Reagensrohres zur Anwendung kam, so wurde zunächst eine Voruntersuchung darauf gerichtet, ob die beiden Seiten eines solchen Rohres electromotorisch gleichwerthig waren. Die Versuche wurden so angeordnet, dass ein mit Quecksilber gefülltes Reagensrohr in ein weites, unten zugeschmolzenes Rohr eintauchte, welches mit einer grösseren Quecksilbermasse gefüllt war, die zugleich den einen Pol des Elementes repräsentirte und das zur gleichmässigen Erwärmung dienende Quecksilberbad bildete. Das weite Rohr war eingesetzt in ein Luftbad von der von Hrn. Warburg²⁾ beschriebenen Construction, welches unter Benutzung eines Reichert'schen Thermostaten erwärmt wurde. Die Reagensrohre fertigte ich stets selber an, und zwar wurden sie stets frisch geblasen benutzt und vor dem Gebrauche mit destillirtem Wasser, Alkohol und Aether ausgespült, um das Glas

1) W. Wolff, Ueber Sauerstoffzellen. Inauguraldiss. Freiburg i. Br. 1888.

2) Warburg, Wied. Ann. 21. p. 623. 1884.

von etwaigen Verwitterungsproducten zu befreien. Die Quecksilberfüllung war derartig ausgeführt, dass immer nur der untere in der Flamme erhitzte Theil des Rohres zur Geltung kam. Die Verbindung des Quecksilbers mit den Messapparaten vermittelten eintauchende Graphitstifte (weiche Faber Nr. 1), über deren Bearbeitung weiter unten berichtet werden soll. Es stellte sich nun heraus, dass anfangs das Quecksilber, welches die äussere Wand des Reagensrohres berührte, den positiven Pol bildete oder dass der Strom vom inneren Quecksilber durch die Glaswand zum äusseren ging. Bei langdauernder Erwärmung und dem Uebergange zu höherer Temperatur nahm die electromotorische Kraft stark ab und wechselte nicht selten ihr Vorzeichen; indessen waren die Kräfte bei hohen Temperaturen stets sehr gering. Nahm man das Reagensrohr aus dem Quecksilberbade heraus und brachte es nach völliger Abkühlung zurück, so hatte die electromotorische Kraft ihre alte Richtung und Grössenordnung wieder angenommen, und bei der Erhitzung fand wiederum die Abnahme statt. Zur Erhärtung dieser Thatsache theile ich die folgende Beobachtungsreihe mit.

Thermostat geheizt 2^h 32^m.

Zeit ¹⁾	E. K.	Temp.	
2 ^h 55 ^m	0,215	242	Hg _a = +
4 56	0,117	255	"
5 25	0,004	304	Hg _i = +
5 58	0,012	310	"

Das Reagensrohr ist kurze Zeit aus dem Quecksilberbade herausgenommen und wieder zurückgebracht.

6 ^h 58 ^m	0,128	232	Hg _a = +
9 9	0,027	228	"

Das Glas wird herausgenommen, von Quecksilber entleert und völlig abgekühlt.

9 ^h 37 ^m	0,106	220	Hg _a = +
10 47	0,014	322	"
10 58	0,022	322	Hg _i = +

1) In den Tabellen bedeutet Hg_a das äussere, Hg_i das innere Quecksilber.

Am anderen Morgen wurde das Glasrohr wieder aus dem Bade herausgenommen und aussen und innen mit dem Munde angeblasen.

Zeit	E. K.	Temp.	
11 ^h 55 ^m	0,094	306	Hg _a = +
12 37	0,010	318	„
12 53	0,009	312	Hg _i = +
7 58	0,044	190	„

Da der Einfluss der Erhitzung und Abkühlung auf die electromotorische Kraft die Vermuthung nahe legt, dass sie durch die das Gas bedeckende Wasserhaut bedingt ist, so habe ich auf Grund der von den Herren Warburg und Ihmori¹⁾ angestellten Experimente versucht, durch Abkochen mit Wasser das Glas von dieser Wasserhaut zu befreien. Ein Reagensrohr von ca. 1 mm Wandstärke wurde auf seiner Aussenseite stark in der Flamme erhitzt, wodurch eine Kraft hervorgerufen wurde, welche in drei Stunden bei einer Temperatur von 220° von 0,220 Volt abnahm bis 0,094 Volt. Das äussere Hg war positiv. Die Innenwand des Glases wurde dann alkaliarm gemacht, indem man einströmenden Wasserdampf sich in dem Rohre condensiren liess. Nach dieser Operation war das äussere Hg immer noch positiv, aber die anfängliche Spannung betrug nur 0,05 Volt und sank in 3 Stunden bis auf Null. Es ist zu bemerken, dass das Auskochen etwa 36 Stunden vor der Untersuchung geschehen war, und das Rohr in der Zwischenzeit an der Luft gelegen hatte. Nach 12 Tagen, in deren Verlauf das Rohr der Wirkung der Luft ausgesetzt gewesen war, beobachtete man eine Spannung von 0,208 Volt (Hg_a = +), welche sich innerhalb einer Stunde bei einer Temperatur, die bis zu 303° anstieg, nicht merklich änderte. Unmittelbar nach dem Versuch wurde die Innenwand abgekocht und eine zweite Beobachtung ergab electromotorische Kräfte von wechselnder Richtung, welche 0,01 V. nicht überstiegen. Weitere Versuche wurden mit einem käuflichen Reagensrohre gemacht. Hatte man die Aussenwand abgekocht, so war das äussere Hg positiv; die anfängliche Spannung lag

1) Warburg u. Ihmori, Wied. Ann. 27. p. 491. 1886.

bei verschiedenen Versuchen nicht weit von 0,2 V. und nahm bei einer Erwärmung auf ca. 210° bis auf Null ab. Liess man das Rohr im Quecksilberbade erkalten, so fand man bei erneuter Erwärmung keine merkliche electromotorische Kraft, während eine Abkühlung in Luft wieder eine electromotorische Kraft von der ursprünglichen Richtung hervorrief. Wurde die innere Wand abgekocht, so war das innere Hg positiv, aber die beobachteten Kräfte waren klein und überstiegen selten 0,02 V. Bei einem Versuche wurden die innere und die äussere Wand zu gleicher Zeit abgekocht, wodurch dieselben electromotorisch gleichartig wurden. Bei mehrfacher Wiederholung der Versuche an dem bereits erwähnten und einem zweiten Reagensrohre fand man jedesmal nach dem Abkochen der äusseren Wand das äussere Hg positiv und die Spannung bei der Erwärmung schnell abnehmend, während durch Abkochen der inneren Wand das innere Hg schwach positiv wurde, und diese geringe Kraft keine zeitliche Veränderung erkennen liess. Nach einer Abkühlung im Hg-Bade blieb diese letztere ungeändert bestehen. Diese Erscheinungen lassen sich erklären durch die Annahme, dass die äussere Glaswand, welche bei der Anfertigung des Reagensrohres der directen Flammenwirkung ausgesetzt war, durch diese alkaliarm gemacht wird und infolge dessen von einer electromotorisch wirksamen Wasserschicht nicht bedeckt ist, dass dagegen die innere Wand, welche aus alkalireichem Glase besteht, eine Wasserschicht auf ihrer Oberfläche verdichtet. Da nun das Wasser auf der Oberfläche des Glases eine Alkalilösung bildete, so wäre nach dieser Ansicht beobachtet, die electromotorische Kraft der Combination

Hg | Glas | Alkalilösung | Hg.

Die Abnahme der Spannung bei hohen Temperaturen erklärt sich dann ungezwungen dadurch, dass die Alkalilösung durch Wasserverlust dem Zustande des festen Salzes genähert wird; die häufig übrig bleibende electromotorische Kraft rührt dann von einer Verschiedenheit der Glasmasse an beiden Wänden her, sodass das äussere und innere Hg mit verschiedenartigen Electrolyten in Berührung sind. Bei einer Abkühlung im Hg-Bade kann keine Regeneration der electromoto-

rischen Kraft stattfinden, da keine Gelegenheit gegeben ist, wieder Wasser anzuziehen, während beim Erkalten in Luft die Wasserhaut sich wieder bilden kann. Man muss ferner annehmen, dass die Flammenwirkung auf die äussere Wand eine tiefergehende und nachhaltigere ist, als die Wirkung des kochenden Wassers auf die Innenwand, und dass aus der letzteren vermöge einer Zersetzung durch die Atmosphäre Alkali frei gemacht wird, welches eine Neubildung der Wasserhaut und Wiederauftreten der electromotorischen Kraft bedingt, um zu verstehen, dass ein innen abgekochtes Rohr nach längerem Liegen an der Luft die electromotorische Kraft wieder erkennen lässt. Auf die Aussenwand scheint das kochende Wasser eine merkliche Wirkung nicht auszuüben, da man bei dem wiederholten, wechselnden Abkochen der inneren und äusseren Wand die nach der Behandlung der Aussenwand auftretende Kraft durch eine inzwischen erfolgte Wirkung der Luft auf die Innenwand erklären kann. Man wird im allgemeinen leicht geneigt sein, der Flamme eine derartige Wirkung zuzuschreiben, da deren Gelbfärbung, ebenso wie der Gewichtsverlust¹⁾, den in der Flamme erhitztes Glas erleidet, auf ein Verdampfen von Alkali hindeutet. Ein weiteres Argument zu Gunsten der angegebenen Erklärung bietet die Erscheinung, dass ein Reagensrohr, dessen zugeschmolzenes Ende in der Flamme stark geglüht war, bei der von Mylius²⁾ angegebenen Untersuchung mit Jod-Eosin an der erhitzten Spitze keinen Alkaligehalt zeigte, während die übrige Aussenwand und besonders die Innenwand einen solchen erkennen liessen. Schliesslich habe ich noch die electromotorische Kraft eines Elementes:



bestimmt. Zu dem Zwecke wurde ein beiderseitig abgekochtes Reagensrohr, dessen Wände bei der Untersuchung electromotorisch gleichartig gefunden waren, mit destillirtem Wasser gefüllt in ein Hg-Bad gebracht. In das Wasser tauchte als Electrolyt ein stark vergoldeter Platindraht. Man beobachtete, nachdem das Element auf 100° erhitzt war, um das Glas leitend zu machen, die Spannung:

1) Gmelin-Kraut, Handbuch der Chemie. 2. 1. Abth. p. 914.

2) Mylius, Ber. der Chem. Ges. 22. p. 310 ff. 1889.

$\text{Hg} | \text{Glas} + \text{Glas} | \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} | \text{Au} + \text{Au} | \text{Hg} = + 0,016.$

Die electromotorische Kraft eines Elementes:

$\text{Hg} | \text{H}_2\text{O} | \text{Au}$

bei Zimmertemperatur war:

$\text{Hg} | \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} | \text{Au} + \text{Au} | \text{Hg} = - 0,154,$

woraus sich ergibt:

$\text{Hg} | \text{Glas} + \text{Glas} | \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} | \text{Hg} = + 0,170.$

Dieses Resultat wird sich wohl nicht ändern, wenn man an Stelle des Wassers eine verdünnte Alkalilösung setzt, da die Grenze von Glas und Wasser eine Alkalilösung bildet und $\text{Hg}^1)$ sich gegen eine verdünnte Kalilauge electromotorisch fast genau wie gegen Wasser verhält. Hiernach ist die Erscheinung, dass Hg der positive Pol der Combination $\text{Hg} | \text{Glas} | \text{H}_2\text{O} | \text{Hg}$ ist, in Uebereinstimmung mit der über die Ursache der electromotorischen Ungleichheit der Wände eines Reagensrohres gemachten Annahme, und die beobachtete Spannung ist von derselben Grössenordnung, wie die an Gläsern beobachtete electromotorische Kraft. Aus allen Beobachtungen ergibt sich nun, dass bei hohen Temperaturen die durch Verschiedenheit der Glaswände hervorgerufenen electromotorischen Kräfte kleiner sind, als bei niedrigen, dass daher bei solchen Temperaturen die Beobachtungen constantere Resultate ergeben werden, und dass schliesslich Abweichungen bis zu 0,1 Volt in den Resultaten erwartet werden müssen. Die bisher mitgetheilten Versuche waren an Röhren aus Thüringer Glas vorgenommen, aber das böhmische und das bleihaltige Krystallglas zeigten dasselbe Verhalten.

Eine zweite vorläufige Untersuchung erstreckte sich darauf, ob die Graphitstifte genügend unangreifbar für Quecksilber sind. Diese Stifte enthalten nämlich Eisenoxyd. Um zu erkennen, ob Verunreinigungen in das Quecksilber übergehen, wurde zweimal je eine Portion Graphitpulver in einem vermittelst der Quecksilberluftpumpe evacuirten Rohre mit siedendem Quecksilber extrahirt. Es wurde nun ein Element in der auf p. 245 beschriebenen Weise aus einem käuflichen Reagensrohre zusammengesetzt, während das innere und

1) G. Wiedemann, Galvanismus. 1. p. 11. 1861.

äussere Quecksilber aus derselben Flasche entnommen wurden und als Ableitung Stücke von Stahldraht (Claviersaitendraht) dienten. Das Reagenrohr verhielt sich genau wie vorher beschrieben, indem zunächst das äussere Quecksilber, später das innere den positiven Pol des Elementes bildeten. Jetzt wurde aus dem Reagenrohre das innere Quecksilber entfernt und das mit Graphitpulver digerirte an dessen Stelle gesetzt. Das Resultat war genau dasselbe wie vorher; die grösste bei dieser Gelegenheit beobachtete electromotorische Kraft betrug 0,272 Volt, lag also vollständig innerhalb der durch die Ungleichheit der Glaswände bedingten Werthe. Ein anderer mit der zweiten Portion Quecksilber angestellter Versuch ergab dasselbe Resultat. Die Stahldrahtelektroden waren bei diesen Versuchen blau angelauten.

Bei der Messung der electromotorischen Kräfte zwischen Glas und Amalgamen kam es vor allem darauf an, die Amalgame vor der Berührung mit Luft zu schützen, da eine etwaige Oxydation, wie mir mehrere Versuche zeigten, eine Herabminderung der electromotorischen Kraft hervorruft. Die Elemente wurden daher in folgender Weise construirt: In ein Glasrohr war die Electrode eingeschmolzen, welche aus einem Graphitstifte gebildet war, an dessen oberem Ende durch einen galvanoplastischen Kupferniederschlag ein Platindraht befestigt war. Auf dem Kupferüberzuge war eine Emaille eingebrannt, welche beiderseitig am Platin und an der Kohle haftete. Der Platindraht war seiner ganzen Länge nach in einen Glasstab eingeschmolzen, welcher sowohl an die Glaswand, als auch an die Emailleschicht angeschmolzen war. Bei einem Theile der Elemente bestand das untere Ende des Rohres aus Krystallglas, welches sich mit dem Thüringer Glas verbindet. Waren die Rohre aus böhmischem Glase

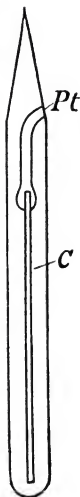


Fig. 1.

verfertigt, so wurde der Platindraht an seinem unteren Ende mit Thüringer Glas, an dem oberen mit böhmischem Glase überschmolzen. An der Berührungsstelle der beiden Glassorten bildet sich ein feiner Sprung, der aber nicht klappt.

und dem Auge nur als eine feine Linie erkennbar ist. Es war durch diese Anordnung erreicht, dass das Quecksilber mit keinem Metall in Berührung kam, und eine Verunreinigung der Amalgame nicht zu fürchten war. In ein solches Rohr wurde ein gewogenes Stück von dem Metall geworfen, dessen Amalgam untersucht werden sollte, das Ganze an die Quecksilberluftpumpe angeschmolzen und unter starkem Erhitzen evacuirt. Diese Manipulation musste oft lange fortgesetzt werden, da die Graphitstifte viel Gas absorbirt hatten und dies nur langsam losliessen. In das evacuirt Rohr wurde das Quecksilber durch Destillation eingeführt und dann das Rohr von der Pumpe abgeschmolzen; das Amalgam wurde gebildet, indem man das Destillat einige Zeit hindurch im Sieden erhielt. Nach mehrtägigem Gebrauche in der Hitze zeigte sich fast immer wieder etwas Gas, was an dem dumpferen Anschlage des Quecksilbers erkannt wurde. Die Metalle waren als chemisch rein aus einer hiesigen Handlung bezogen und stammten theils von Merck, theils von Kahlbaum, mit Ausnahme des Magnesiums, von dem ich ein auf electrolytischem Wege hergestelltes Stück besass. Ein solches Rohr wurde neben einer Graphitelectrode und einem Thermometer in ein weites dickwandiges Reagensrohr eingesetzt, welches mit Quecksilber gefüllt war, wo das in dem weiten Rohre befindliche Quecksilber sowohl den einen Pol des Elementes, als auch das zur Erwärmung dienende Bad bildete. Der ganze Apparat wurde in dem bereits erwähnten Luftbade erhitzt. Eine besondere Vorsicht erheischte die Untersuchung des Natriumamalgams; um dieses oxydfrei zu erhalten, wurde es in der von Hrn. Warburg angegebenen Weise¹⁾ auf electrolytischem Wege dargestellt. Zu dem Zwecke wurde der ursprüngliche Apparat in der folgenden Weise verändert. In ein etwa 3 cm weites Rohr *A* war ein engeres Rohr *B* eingeschmolzen, sodass beide Rohre durch *a* und *b* mit der Luft communicirten. In beide waren bei *a* und *β* Graphitelectroden von der beschriebenen Art eingeschmolzen. Die beiden Rohrenden bei *a* und *b* wurden nacheinander an die Quecksilberluftpumpe angeschmolzen,

1) Warburg, Wied. Ann. 21. p. 637. 1884.

das Ganze evacuirt und dann durch Destillation soviel Quecksilber in beide Rohre gebracht, dass das innere Rohr *B* in das äussere Quecksilber eintauchte. Nach dem Abschmelzen wurde der ganze Apparat in ein 44 cm weites Rohr *C* gesetzt, welches mit Natriumamalgam gefüllt und mit Paraffin überschichtet war, um die Verdampfung des Quecksilbers und die Oxydation des Natriumamalgams zu verhindern. Zur Temperaturmessung tauchte in das Natriumamalgam ein Thermometer, welches durch ein dicht umschliessendes, mit Quecksilber gefülltes Reagensrohr vor dem Angriff des Natriumamalgams geschützt war. Um nun in dem Rohre *A* Natriumamalgam zu bilden, wurde das Ganze in dem bereits erwähnten Luftbade auf eine Temperatur von 250 bis 260° gebracht und dann mittelst einer in das Natriumamalgam eintauchenden Graphitelectrode der Strom des von Hrn. Warburg¹⁾ construirten und beschriebenen 1000-

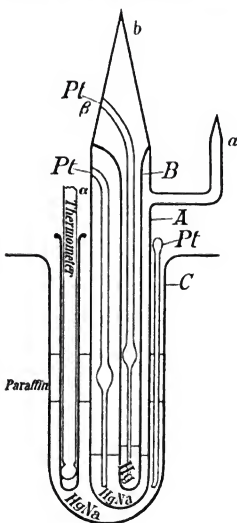


Fig. 2.

gliedrigen Accumulators hindurchgeleitet. Es wanderte dann das Natrium durch Electrolyse in das Innere des Rohres hinein. Bei der Untersuchung begnügte ich mich nicht mit der einmaligen Messung der electromotorischen Kraft, sondern es wurde dasselbe Rohr mehrere Stunden lang untersucht und die Bestimmung an mehreren Tagen bei verschiedenen Temperaturen wiederholt, um zu erkennen, ob zeitliche Veränderungen eintraten oder ein Temperaturcoefficient vorhanden war. Die vorkommenden Schwankungen betrugen in seltenen Fällen 0,1 Volt und überstiegen meistens nicht einige Hundertel Volt, indess nur dann, wenn die Röhren

1) Warburg, Wied. Ann. 31. p. 547. 1887.

gut evacuirt waren; im anderen Falle zeigte sich eine schnelle Abnahme der electromotorischen Kraft. Als Beispiel theile ich die folgende, mit HgZn angestellte Beobachtungsreihe mit:

Zeit		t	E. K.	Zeit		t	E. K.
Rohr Nr. 1.				Rohr Nr. 2.			
April 8	12 ^h 26 ^m	198,5	1,034	April 14	5 ^h 22 ^m	196	1,073
"	1 0	199,0	1,060	"	5 57	205	1,069
"	4 30	163,6	1,081	"	6 34	241	1,062
"	6 30	241,5	1,024	"	7 4	200	1,056
April 9	9 ^h 42 ^m	192	1,037				
"	4 7	198	1,057	April 16	5 ^h 43 ^m	206	1,112
"	4 34	202	1,052	"	9 10	181	1,103

Es wurden im ganzen untersucht die Amalgame von Mg, Na, Zn, Sn, Cd, Pb, Ag, welche alle nur in schwachen Concentrationen angewendet wurden, da ja durch die Untersuchung von Lindeck¹⁾ festgestellt ist, dass schon ein ganz geringer Metallgehalt das Quecksilber dem Metalle electromotorisch gleichwerthig macht, und zwar konnte man das Verhalten der Amalgame gegen Thüringer Natronglas, böhmisches Kaliglas und bleihaltiges Krystallglas feststellen. Mit dem Thüringer Glase stellte ich zwei vollständige Beobachtungsreihen an, während ich die übrigen Glassorten nur je einmal untersuchte. Es stellte sich nun heraus, dass die Amalgame, oder, da die Amalgame sich electromotorisch wie die Metalle verhalten, dass die Metalle sich nach der Stärke der electromotorischen Erregung des Glases sich in eine Reihe ordnen lassen, welche unabhängig von der Glassorte ist. Der positive Pol der Combination Hg|Glas|Amalgam ist stets das Quecksilber. Als Beleg theile ich die folgende Tabelle mit, welche die Mittelwerthe aus allen Beobachtungsreihen enthält.

	Thüringer Glas				Bleiglas		Böhmisch. Glas	
	Proc.	I	Proc.	II	Proc.		Proc.	
Mg	0,34	1,660	0,15	1,653	—	1,490	0,25	1,712
Na	0,27	1,540	—	—	—	—	—	—
Zn	0,62	1,055	1,6	1,107	0,89	1,198	0,83	1,154
Sn	1,53	1,029	—	1,048	0,63	0,903	1,05	1,045
Cd	0,99	0,836	1,40	0,778	0,75	0,836	1,15	0,809
Pb	1,55	0,759	0,85	0,734	0,73	0,788	1,43	0,808
Ag	0,46	0,546	—	—	0,47	0,626	0,58	0,490

1) Lindeck, Wied. Ann. 35. p. 311. 1888.

Auf die zwischen den einzelnen Beobachtungsreihen auftretenden Differenzen ist kein Werth zu legen, da man annehmen muss, dass sie durch die p. 248 besprochene electromotorische Verschiedenheit der Glaswände bedingt sind. Versuche, diese Verschiedenheit durch Auskochen mit Wasser zu beseitigen, habe ich nicht gemacht, da zu befürchten stand, dass aus den Graphitstiften extrahirte Unreinigkeiten sich in dem ganzen Element verbreiteten, und weil die Graphitstifte sehr zerbrechlich sind. Die Versuche mit Natriumamalgam lieferten schwankende Resultate, vielleicht infolge der Oberflächenschichten. Da das Amalgam auf electrolytischem Wege gebildet wurde, so konnte man bei dieser Gelegenheit das Anwachsen der electromotorischen Kraft mit der Concentration studiren, und es zeigte sich die bekannte Erscheinung, dass bereits ein äusserst verdünntes Amalgam die volle Kraft liefert. Es stellte sich ferner heraus, dass diese Elemente eine mit der Temperatur veränderliche electromotorische Kraft besitzen, welche darstellbar ist durch eine Gleichung von der Form:

$$E = E_{200} + at;$$

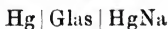
der Werth von a ist bei geringem Natriumgehalt des Amalgams negativ und geht mit wachsender Concentration durch Null hindurch zu positiven Werthen über. Die Verhältnisse sind aus der folgenden Tabelle zu ersehen, welche die an einem Element gemachten Messungen enthält, wobei zu bemerken ist, dass die Grössen E_{200} und a nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet sind.

Proc.	E_{200}	a
0,0044	1,066	—0,00162
0,0176	1,128	—0,00115
0,0359	1,288	—0,00061
0,136	1,473	—0,00024
0,189	1,510	+0,00012
0,273	1,547	+0,00043

In den übrigen Beobachtungsreihen besaßen die Grössen a nahezu dieselben Werthe und zeigten dasselbe Verhalten, während die electromotorische Kraft selbst von Reihe zu Reihe variierte, indess nicht so, dass die Stellung des Na-

triumamalgams gegen die übrigen Amalgame davon beeinflusst wäre. Bei der in der Tabelle mitgetheilten Beobachtungsreihe mit Thüringer Glas waren in das Rohr *A* zwei Graphitelectroden eingeschmolzen, von denen nur eine zur Einführung des Natriums benutzt wurde; es zeigten nun die Messungen an beiden dieselbe electromotorische Kraft, so dass man hiernach annehmen kann, dass die Graphitstifte von HgNa nicht angegriffen wurden. Das böhmische und das Krystallglas sind nicht in den Kreis der Untersuchung hineingezogen wegen der Schwierigkeiten, welche die geringe Leitungsfähigkeit dieser Glassorten der Darstellung des Amalgams und der Messung der electromotorischen Kräfte entgegengesetzte.

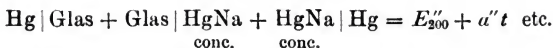
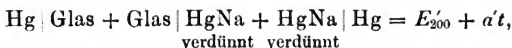
Die electromotorische Kraft eines Elementes:



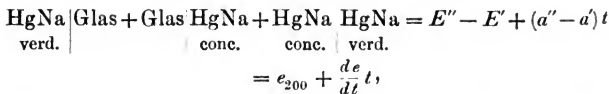
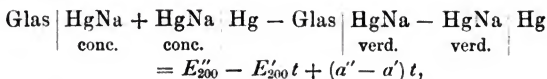
ist mit Benutzung der Tabelle auf p. 255 darstellbar in der Form:

$$E = E_0 + at.$$

Man hat:



Durch Subtraction je zweier Gleichungen von einander findet man:



wenn man für $a'' - a'$ und $E''_{200} - E'_{200}$ schreibt de/dt und e_{200} .

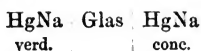
Bildet man in der Tabelle auf p. 255 die Differenz je zweier electromotorischer Kräfte und der entsprechenden a , so erhält man electromotorische Kraft und Temperaturcoefficienten für ein Element:



Die Resultate dieser Rechnung stehen in der folgenden Tabelle, deren beide ersten Columnen die Concentrationen der Electroden, deren dritte und vierte Spalte die electromotorische Kraft und den Temperaturcoefficienten enthalten.

Proc.	Proc.	e_{200}	$\frac{de}{dt}$	$\frac{1}{e} \frac{de}{dt} (1 + 200\alpha)$
0,0044	0,273	0,481	+0,00205	+0,007 39
0,0176	0,189	0,382	+0,00137	+0,006 22
0,0359	0,136	0,185	+0,00085	+0,000 265

Der Vorgang in einer Zelle:



ist ein umkehrbarer, da der Process bei der Electrolyse des Glases in einer Zersetzung des Salzes Na_2SiO_3 besteht. Unter dem Einfluss der Durchströmung kommt eine Ueberführung des Natriums von einer Electrode zur anderen und damit eine Aenderung der Concentration der Electroden zu Stande, während der Electrolyt ungeändert bleibt. Es wird Na aus einem concentrirten Amalgam übergeführt in ein verdünntes und die Aenderung der freien Energie bei diesem Process tritt als electromotorische Kraft zu Tage. Die Concentration der Electroden lässt sich aber noch auf einem zweiten reversiblen Wege ändern, nämlich durch Verdampfung von Quecksilber. Die electromotorische Kraft eines solchen Elements lässt sich nun berechnen auf Grund der von Hrn. H. v. Helmholtz ¹⁾ angestellten Betrachtungen über Concentrationsströme, und die dort gegebenen Formeln können sofort auf den vorliegenden Fall angewendet werden. Am angeführten Orte findet sich für die electromotorische Kraft der Ausdruck:

$$(1) \quad A_1 - A_0 = \frac{gqP_0V_0}{\Theta} \int_0^1 h \frac{\partial \log p}{\partial h} dh,$$

wo die Grössen die folgenden Bedeutungen haben:

$A_1 - A_0$ = electromotorische Kraft,

1) H. v. Helmholtz, Berl. Sitzungsber. 1882. p. 827 ff.
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XL.

Θ, ϑ = absolute Temperatur,
 P, V = Druck und Volumen des reinen Quecksilberdampfes,
 p = Spannkraft des Hg-Dampfes über dem HgNa,
 h = Verhältniss der Gewichte Hg zu Na im Amalgam,
 q = electrochemisches Aequivalent des Na. Die Indices 0 und 1 beziehen sich auf die beiden Electroden. Nimmt man an, dass für verdünnte Amalgame das Wüllner'sche Gesetz gilt, dass also:

$$P - p = \frac{b}{h} P \text{ ist,}$$

wo b eine von der Natur des aufgelösten Metalles abhängige Constante bedeutet, so nimmt die Gleichung (1) die Gestalt an:

$$(2) \quad A_1 - A_0 = \frac{\vartheta P_0 V_0}{\Theta} q b \log \left(\frac{h_1 - b}{h_0 - b} \right).$$

Aus dieser Gleichung lässt sich die electromotorische Kraft berechnen, wenn die Spannkraftserniedrigung des Quecksilberdampfes über HgNa bekannt ist, oder lässt sich umgekehrt die letztere Grösse bestimmen, wenn die electromotorische Kraft gemessen ist. Zu einer derartigen Vergleichung der Theorie und Beobachtungen eignen sich die mitgetheilten Zahlen nicht wegen der Unsicherheit der electromotorischen Kräfte. Eine solche lässt sich aber in anderer Weise unter Benutzung der Temperaturcoefficienten ausführen. Aus der citirten Abhandlung ist zu entnehmen, dass die electromotorische Kraft proportional der absoluten Temperatur wachsen sollte, wenn die Amalgame so verdünnt sind, dass sie bei weiterem Hg-Zusatz keine Wärme mehr entwickeln oder latent machen. Diese Voraussetzung kann man als zutreffend ansehen bei den geringen Concentrationen der benutzten Amalgame. Die electromotorische Kraft muss in diesem Falle darstellbar sein durch eine Gleichung von der Form:

$$(3) \quad e = e_0 (1 + \alpha t),$$

wo e_0 die electromotorische Kraft bei 0° , $\alpha = 1/273$ den Ausdehnungscoefficienten der Luft bedeuten. Wir besitzen bereits die empirische Gleichung:

$$(4) \quad e = e_{200} + \frac{de}{dt} t.$$

Aus den Gleichungen (3) und (4) folgt:

$$e_0 \alpha = \frac{de}{dt}, \quad \alpha = \frac{1}{e_0} \frac{de}{dt},$$

oder, wenn man die Beziehung zu Hülfe nimmt:

$$e_{200} = e_0 (1 + 200 \alpha)$$

$$(5) \quad \alpha = \frac{1}{e_{200}} \frac{de}{dt} (1 + 200 \alpha).$$

Die rechts stehende Grösse, welche gleich dem Luftausdehnungscoefficienten sein sollte, ist in der letzten Columne der Tabelle auf p. 257 angeführt. Die Abweichungen vom theoretischen Werthe erklären sich aus der Unsicherheit der electromotorischen Kräfte. Denn während die Temperaturcoefficienten sich aus allen Beobachtungsreihen von nahe derselben Grösse ergaben, zeigten die bei denselben Concentrationen beobachteten electromotorischen Kräfte Abweichungen von mehreren Zehntel Volt. Die nach der Gleichung (5) berechneten Werthe stimmen innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler mit dem von der Theorie geforderten Werthe überein.

Das Glas tritt nun nicht allein electromotorisch wirksam auf in Elementen von der angegebenen Construction, sondern auch vor allem bei Erzeugung der statischen Electricität durch Reibung. Nach Hrn. H. v. Helmholtz ist die electromotorische Kraft, welche sich bei der Berührung von Glas und Amalgam entwickelt, und welche man von der Grössenordnung eines Daniell annehmen kann, im Stande, die bei der Reibung auftretenden grossen Potentialdifferenzen zu erklären und¹⁾ „die Reibung unter mässigem Druck als Mittel zu betrachten, um eine sehr innige und ausge dehnte Berührung der electriscch differenten Körper unter Beseitigung aller ihrer Oberfläche anhaftenden fremdartigen Schichten zu bewirken. Allerdings ist eine Spannungsreihe für die Reibungselectricität nur sehr unvollkommen nachzuweisen, und das Verhalten verschiedener Körper zu einander wechselt unter scheinbar sehr geringfügigen oder wohl gar nicht er-

1) H. v. Helmholtz, Wissenschaftl. Abhandlungen Bd. I. p. 861.

kennbaren Modificationen.“ Unter allen Methoden, Electricität durch Reibung zu erzeugen, wird immer die Reibung von Glas und Amalgam als die sicherste angegeben; ich habe daher Experimente angestellt, um eine Spannungsreihe der Amalgame gegen Glas aufzustellen, und dadurch die Identität der bei der Reibung und beim galvanischen Contact auftretenden Kräfte in hohem Grade wahrscheinlich zu machen. Da man aber bei solchen Versuchen stets mit grossen Schwierigkeiten zu kämpfen hat, habe ich mich auf die Untersuchung dreier Amalgame beschränkt, der beiden äussersten und eines in der Mitte: HgZn , HgPb , HgAg . Die Körper HgMg und HgNa kommen ihrer leichten Oxydirbarkeit wegen nicht in Betracht. Die Amalgame von Zn und Pb wurden hergestellt, indem man zwei Theile des Metalls in einem Tiegel schmolz, ein Theil Hg zusetzte, nach starken Umrühren mit einem Pfeifenstiel den Tiegelinhalt auf einem reinen Stein ausgoss und sofort pulverte. Die Herstellung des HgAg gelang in grösserer Menge durch Eintragen von rothglühendem Silber in heisses, am besten siedendes Quecksilber. Das Ganze wurde nach dem Erkalten durch ein Tuch gepresst und der Rückstand durch Erhitzen in einer Porzellanschale von dem überschüssigen Quecksilber befreit. Man erhält auf diesem Wege ein körniges, leicht pulverisirbares Silberamalgam. Mit diesen Amalgamen wurden an einem Ende zugeschmolzene Röhren von böhmischem und Thüringer Glase gerieben, und zwar war für jedes Amalgam ein besonderes Rohr vorhanden und alle Rohre von demselben längeren abgeschnitten. Die durch das Reiben hervorgebrachten Potentiale wurden in folgender Weise verglichen: Ein Goldblattelektroskop war negativ geladen, sodass die Blätter etwa 30° divergirten, und unmittelbar daneben stand vertical ein hölzerner Metermaassstab; man beobachtete nun, aus welcher Höhe die horizontal gehaltene geriebene Röhre die Blätter gerade zum Zusammenfallen brachte. Bei den Versuchen selbst machten sich die Schwierigkeiten, auf die Hr. v. Helmholtz hinweist, im vollsten Maasse geltend. Bei der Reibung mit weichem Leder und ganz rein gewaschener Leinwand traten auf den kalten Rohren positive Ladungen auf. Wurde aber ein dünnwandiges Thüringer Rohr heftig gerieben, sodass es sich

merklich erwärmte, so zeigte es sich negativ bei der Reibung mit Leinen, während ein Lederlappen diese Erscheinung nicht hervorrief. Wenn man dagegen alle Rohre einige Male durch die Flamme zieht und sie erwärmt reibt, so erhält man stets, unabhängig von Reibzeug und Glassorte, eine negative Ladung. Eine Ausnahme ist nie beobachtet, und man kann daher annehmen, dass unter diesen Umständen die wahren Potentialdifferenzen zwischen Glas und Reibzeug zu Tage treten, da die Wirkung der Erwärmung wohl darin besteht, dass sie die Alkalilösung, mit der die Oberfläche des Glases bedeckt ist, dem Zustande des festen Salzes nahe bringt. Reibt man mit Amalgamen, einerlei ob sie auf Leder oder Leinen aufgetragen sind, so findet man constante Werthe erst, nachdem man längere Zeit gerieben hat. Es scheinen sich die Wirkungen der einzelnen Reibungsacte zu superponiren, und man kann aus immer grösseren Höhen die Goldblätter des Electroskops zum Zusammenfallen bringen, bis man schliesslich einen constanten Endzustand erreicht. Geht man auf diese Weise zu Werke, so findet man, dass, während die Entfernungen des geriebenen Rohres von dem Knopfe des Electroskops zwischen 10 cm und 20 cm schwanken, die mit HgZn geriebenen Röhren die Goldblätter aus einer etwa 5 cm grösseren Höhe zum Zusammenfallen bringen, als die mit HgPb geriebenen, während die Reibung mit HgAg das Glas unter den gleichen Umständen negativ macht. Reibzeug und Glassorte sind von keinem Einfluss auf das Resultat. Ordnet man die Amalgame nach der Stärke, in der sie das Glas bei der Reibung erregen, so erhält man dieselbe Reihenfolge, wie sie bereits beim galvanischen Contact gefunden wurde, nämlich: Zn , Pb , Ag . Mit diesem Resultat im Einklange steht die Angabe Böttger's¹⁾ dass ein reines Zinkamalgam wirksamer sein soll, als das Kienmayer'sche Zink-Zinn-Amalgam. Wie eine derartige Messung gemacht ist, findet sich an der citirten Stelle nicht angegeben. Die Rolle des Quecksilbers in den Amalgamen scheint darin zu bestehen, dass dieser Zusatz die Metalle so spröde macht, dass sie sich pulvern lassen. Man sollte da-

1) Böttger, Pogg. Ann. 137. p. 175. 1869.

her erwarten, dass man durch Reibung z. B. mit Zinkstaub denselben Effect erhalten würde wie mit Zinkamalgam. Der Versuch ergibt allerdings auch, dass das Glas positiv wird, allein schwächer als bei der Benutzung von Zinkamalgam. Ich schiebe dies darauf, dass der Zinkstaub mit Oxyd verunreinigt ist, wodurch die Spannung herabgesetzt wird.

Es erübrigt, noch über einige nicht gelungene Versuche zu berichten. Die Messung der bei der Reibung auftretenden electromotorischen Kräfte hatte ich in der Weise versucht, dass ein Quecksilbertropfen in ein evacuirtes Glasrohr eingeschlossen wurde. Ein durch die Glaswand hindurchgeschmolzener Platindraht gestattete, den Tropfen mit einem Electrometer zu verbinden. An der Berührungsstelle von Quecksilber und Glas bildete sich eine electriche Doppelschicht aus, deren positiver Theil im Glase, deren negativer im Quecksilber lag. Bewegte man den Tropfen, so bildete sich an den Stellen der Glaswand, welche neu berührt wurden, die Doppelschicht ebenfalls aus, während an den Stellen der Glaswand, welche von Quecksilber verlassen waren, die negative Electricität haften blieb. Es musste der Tropfen also am Electroskop freie positive Electricität erkennen lassen. Diese Erwartung erfüllte sich, aber Messungen konnten trotz vielfach variirter Versuche auf diesem Wege nicht erhalten werden, weil zwischen Quecksilber und Glaswand sofort eine Entladung stattfand, welche sich als Lichterscheinung zu erkennen gab. Dass diese Lichterscheinung wirklich durch die Berührung von Quecksilber und Glas bedingt ist, erhellt aus folgendem Versuche. Ein Glasrohr ist in ein Stahlrohr eingekittet, und das Ganze, nachdem etwas Quecksilber hineingebracht ist, evacuirt. Schüttelt man das Quecksilber in dem Stahlrohr, so ist durch das Glas hindurch keine Lichterscheinung zu bemerken; diese tritt sofort auf, sowie nur ein emporgeschleuderter Quecksilbertropfen die Glaswand trifft.

Die Resultate der vorstehenden Arbeit sind die folgenden: Die Amalgame, oder was dasselbe ist, die Metalle lassen sich nach der Stärke, in der sie das Glas beim galvanischen Contact oder bei der Reibung electromotorisch

erregen, einordnen in die Reihe: Mg, Na, Zn, Sn, Pb, Ag. Diese Reihe ist unabhängig von der Glassorte. Die Identität der beim Contact und bei der Reibung auftretenden electromotorischen Kräfte ist im höchsten Grade wahrscheinlich.

Die vorstehende Untersuchung wurde ausgeführt im Physikalischen Institut der Universität Freiburg i. B. Hr. Professor Dr. E. Warburg gestatte ich mir, an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für die Unterstützung, welche er mir im Verlauf der Arbeit hat zu Theil werden lassen.

Nachschrift bei der Correctur: Eine mir soeben zu Gesicht gekommene Abhandlung des Hrn. v. Türin in der Zeitschrift für Phys. Chemie gibt mir Veranlassung, mitzutheilen, dass ich bereits seit zwei Monaten damit beschäftigt bin, Moleculargewichte von Metallen zu bestimmen, durch die Messung der electromotorischen Kraft von Elementen, welche nach dem Schema zusammengesetzt sind:

Amalgam	Metallsalz	Amalgam
verdünnt		concentrirt.

Die Untersuchung von Zn und Cd ist bereits abgeschlossen. Die Resultate sind: Zn, Electolyt ZnSO_4 , 63,6; 60,3; 61,8; 61,5; 65,1; 67,9; Mittel 63,4. Eine zweite Reihe gibt den Mittelwerth 61,7. Cd, Electrolyt CdJ , 111,8; 118,3. Eine weitere Mittheilung folgt nach Abschluss der Untersuchung.

IV. *Ueber die Pyroelectricität des Turmalins;* *von Eduard Riecke.*

(Dritte Abhandlung.)

I. Einleitung. Uebersicht über die Resultate der Untersuchung.

Die Untersuchungen über die Pyroelectricität des Turmalins, von welchen ich früher¹⁾ berichtet habe, führten zu der Erkenntniss, dass die electriche Erregung der Krystalle nicht allein abhängig ist von der Abkühlung, beziehungsweise der Erwärmung, sondern wesentlich mitbedingt wird durch die electriche Leitungsfähigkeit, deren Einfluss bei den gewöhnlichen Methoden der Beobachtung nicht ausgeschlossen werden kann. Ich habe daher in der ersten Abhandlung eine Beobachtungsmethode angewandt, welche eine Berechnung der Leitungsfähigkeit aus dem zeitlichen Verlaufe ermöglicht, den die electriche Ladung eines isolirten Turmalins bei freier Abkühlung zeigt. Ich habe eine Formel abgeleitet, nach welcher man die ganze bei der Abkühlung entwickelte Electricitätsmenge berechnen kann aus der wirklich beobachteten. Die Leitungsfähigkeit selbst aber hat einen doppelten Ursprung; entweder hat man es mit einer durch die höhere Temperatur bedingten Leitungsfähigkeit der ganzen Masse des Turmalins zu thun, oder mit einer Leitung seiner Oberfläche, welche wohl als Folge einer an derselben stattfindenden Condensation von Gas oder Feuchtigkeit anzusehen ist. Das schnellere oder langsamere Verschwinden der bei der Abkühlung auftretenden Ladung ist bedingt durch diese letztere; in dem Maasse, in welchem die Bildung einer adsorbirten Gasschicht verzögert wird, muss auch die electriche Ladung langsamer verschwinden. Diese Vermuthung fand ihre Bestätigung durch die in der zweiten Abhandlung beschriebenen Versuche, bei welchen

1) E. Riecke, Gött. Nachr. 1885. p. 405; 1887. p. 151. Wied. Ann. 28. p. 43. 1886; 31. p. 889. 1887.

Turmaline in wohlgetrocknetem, luftverdünntem Raume die bei der Abkühlung entwickelte electricische Ladung Tage lang behielten. Die Formeln, welche ich für die Electricitätsentwicklung eines frei sich abkühlenden Turmalins aufgestellt hatte, konnten indess nur auf einen Theil der Beobachtungen in Anwendung gebracht werden, da sie auf der Voraussetzung einer mit der Zeit nicht veränderlichen Leitungsfähigkeit beruhen. Bei einer grösseren Zahl von Beobachtungen, so insbesondere bei den mit einem Elbaer Turmalin angestellten, war aber die Leitungsfähigkeit während der Abkühlung einer fortdauernden Aenderung unterworfen. Eine andere Erscheinung, welche im allgemeinen gleichfalls die Anwendung der Theorie unmöglich macht, trat bei einem brasilianischen Turmaline (BI) hinzu. Die electricische Ladung desselben erlitt, insbesondere bei stärkerer Erhitzung, plötzliche Abfälle, welche wohl nur durch eine Selbstentladung des Turmalins erklärt werden können.

Die Methode der freien Abkühlung der isolirt aufgehängten Turmaline hat den grossen Vorzug, dass sie wenigstens principiell die Möglichkeit gewährt, alle für die Pyroelectricität wichtigen Grössen, die electricische Ladung, die electricische Leitungsfähigkeit, die Abkühlungsconstante gleichzeitig zu ermitteln. Gegenüber den praktischen Schwierigkeiten aber, welche der allgemeinen Entwicklung ihrer Theorie aus den angeführten Umständen erwachsen, erschien es zweckmässig, auch die von Gaugain zuerst benutzte Beobachtungsmethode weiter zu verfolgen, als deren Ziel wir die Elimination des von der Leitungsfähigkeit herrührenden Einflusses bezeichnen können. Am vollständigsten würde dieser Zweck erreicht, wenn man die mit metallischen Belegen versehenen Endflächen der Turmaline während der Abkühlung mit einem Galvanometer verbände. Statt dessen wurde bei den Versuchen von Gaugain und ebenso bei den meinigen das eine Ende der Turmaline mit der Erde, das andere mit einem zur Selbstentladung eingerichteten Electroskop verbunden; die entwickelte Electricitätsmenge wurde gemessen durch die Zahl der aufeinander folgenden Selbstentladungen. Dass dabei das Resultat der Beobachtung durch eine etwaige Leitungsfähigkeit des Turmalins beeinflusst

wird, leuchtet ein. Durch eine solche wird einmal die Zeit zwischen zwei aufeinander folgenden Selbstentladungen verlängert, andererseits die Zahl der Entladungen verkleinert. Wenn der Turmalin vollkommen isolirt, so gilt nach der von mir entwickelten Theorie für die electricische Ladung während der Abkühlung die Formel:

$$\varepsilon = E(1 - e^{-az}),$$

wo z die Zeit bezeichnet. Eine stärkere Leitungsfähigkeit des Turmalins muss sich dadurch verrathen, dass der beobachtete Verlauf der Ladung von dem durch die Formel gegebenen Typus einer einfachen Exponentialcurve abweicht eine geringere Leitungsfähigkeit aber brauchte die Anwendbarkeit der Formel nicht wesentlich zu beeinträchtigen und könnte trotzdem den Gesamtbetrag der beobachteten Ladung in etwas verkleinern. Wenn aber auch die absoluten Werthe der electricischen Ladungen, wie sie bei dem Gaugain'schen Verfahren erhalten werden, voraussichtlich etwas zu klein sind, so erscheint dasselbe doch anwendbar, wenn es sich um die Vergleichung der Electricitätsmengen handelt, welche ein und derselbe Turmalin nach verschiedenen Erhitzungen entwickelt, oder um diejenigen, welche verschiedene Turmaline unter gleichen Umständen erzeugen. Von diesem Gesichtspunkte aus sind die zahlreichen Beobachtungen zu beurtheilen, welche in der folgenden Abhandlung benutzt worden sind. Für die Ausführung derselben bin ich den Herren H. Meyer, Krüger und Meissner zu Danke verpflichtet, ebenso Hrn. Pockels für die Ausführung einer Reihe von Controlrechnungen. Ehe wir auf die Einzelheiten der Untersuchung eingehen, erscheint es zweckmässig, eine allgemeine Uebersicht über die erstrebten Ziele und die erreichten Resultate vorzuschicken,

Das Ziel war ein doppeltes. Es sollte einmal die Gültigkeit der schon angeführten Formel:

$$\varepsilon = E(1 - e^{-az})$$

in möglichst weitem Umfange geprüft werden; andererseits sollte für eine grössere Zahl von Turmalinen die Abhängigkeit der bei der Abkühlung entwickelten Electricitätsmenge von der Differenz zwischen der Anfangs- und der Endtemperatur ermittelt werden.

Die Prüfung der für die electrische Ladung während der Abkühlung gegebenen Formel erstreckte sich nach drei verschiedenen Richtungen. Zuerst wurde untersucht, in wie weit jede einzelne Abkühlungsbeobachtung dem Gesetze folgt.

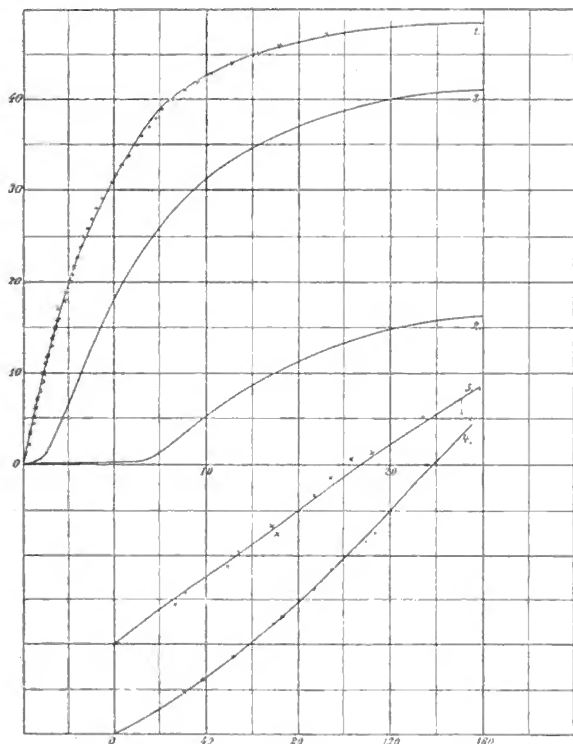


Fig. 1.

Dabei ergab schon der oberflächliche Anblick der Beobachtungsreihen die Existenz zweier typisch verschiedener Fälle, von welchen die Curven 1 und 2 der Fig. 1 eine Anschauung gewähren. Die

erste bezieht sich auf einen Turmalin von Mursinsk, MII; die Abkühlungszeiten sind auf der Horizontalen aufgetragen, senkrecht dazu die Menge der entwickelten Electricität, d. h. die Zahl der bis zu der betreffenden Zeit erfolgten Selbstentladungen; die den einzelnen Beobachtungen entsprechenden Punkte sind markirt, die ausgezogene Curve entspricht der Formel:

$$e = 49,2 (1 - e^{-0,217 \cdot z}).$$

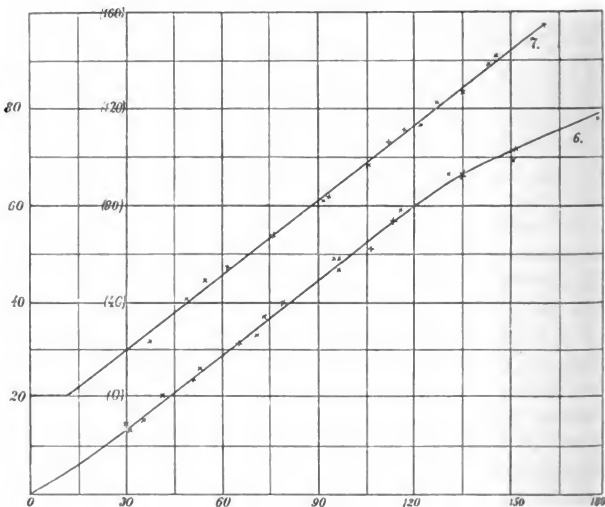


Fig. 2.

Die Curve gibt also gleichzeitig ein Bild von der zwischen Beobachtung und Rechnung herrschenden Uebereinstimmung. Die Curve 2 bezieht sich auf einen Turmalin von Prevale, P I. Die Curve besitzt in diesem Fall einen Wendepunkt; sie ist zu Anfang gegen die Axe z convex und weicht nur ganz langsam von derselben ab infolge der auffallenden Verzögerung, welche der Eintritt der ersten Selbstentladung des Electroskops erleidet. Von 22 untersuchten Krystallen gehörten 11 vollständig dem ersten Typus an; es sind dies

5 Krystalle von Brasilien, 2 rothe Krystalle von Mursinsk, ein Turmalin von Elba, EIII, einer von Prevale, PII, einer von Unterdrauburg und einer vom Gouverneur. Einen Uebergang zum zweiten Typus bilden vier schwarze Krystalle von Mursinsk. Bis zu Erhitzungen von etwa 140° zeigen dieselben keine Verzögerung der ersten Entladung; bei höheren Temperaturen tritt eine Verzögerung ein; immer aber bleibt dieselbe so klein, dass der Gesamtcharakter der den Verlauf der electrischen Ladung darstellenden Curven durch die anfängliche Störung kaum beeinflusst wird. Dasselbe Verhalten zeigt ein Turmalin vom Hörlberg. Eine der mit diesem Turmalin angestellten Beobachtungsreihen wird dargestellt durch Curve 3. Mit Bezug auf die Turmaline von Mursinsk ist noch zu bemerken, dass die Verzögerung der ersten Entladung zu Anfang der Untersuchung auch bei den höchsten Temperaturen kaum merklich war, dass sie erst im Verlauf derselben deutlicher hervortrat. Es scheint, dass in der Natur dieser Krystalle durch die wiederholten bis auf 190° steigenden Erhitzungen eine Aenderung hervorgebracht wurde. Dasselbe ist, nur in viel höherem Maasse, der Fall bei 3 Krystallen von Elba; auch diese zeigten anfangs nur geringe Abweichungen von dem ersten Typus, bei welchem die electrische Ladung während der Abkühlung durch eine Exponentialcurve dargestellt wird; während der Untersuchung aber nahm die Verzögerung der ersten Entladung zu und erreichte schliesslich ziemlich erhebliche Beträge. Endlich bleiben nun noch 3 Krystalle übrig, ein schwarzer von Mursinsk, M Ia, der bereits erwähnte von Prevale, PI, und einer von Sarapulsk. Die beiden ersten ergaben von vornherein und unter allen Umständen sehr grosse Verzögerungen der ersten Entladung und erscheinen daher als vollständige Repräsentanten des zweiten Typus, welcher in seinem Verhalten der Curve 2 Figur 1 entspricht. Der Krystall von Sarapulsk dagegen nimmt eine besondere Stellung ein, indem er in höheren Temperaturen eine kleine, in tiefen Temperaturen eine sehr erhebliche Verzögerung der ersten Entladung erleidet, wie sich dies aus der Tab. 31 ergibt.

Zu einer genaueren Prüfung der Formel:

$$\varepsilon = E(1 - e^{-az})$$

wurden nun Beobachtungen mit denjenigen Turmalinen verwandt, welche dem ersten Typus angehören oder doch nur geringere Abweichungen von demselben zeigen. Es wurden also die Beobachtungen mit den zuletzt genannten Krystallen PI und M Ia zunächst ausgeschlossen. Der Theorie zufolge sollte a während der Abkühlung einen constanten Werth behalten; es traf dies nur bei einem Theil der Turmaline zu, während bei anderen der Werth von a bei der Abkühlung gewissen Veränderungen unterworfen war. *Nach dem Verhalten von a während der Abkühlung konnten die Turmaline des ersten Typus ihrerseits wieder in drei Gruppen geschieden werden. Bei der ersten erwies sich a während der Abkühlung als vollkommen constant. Es gehören in diese Gruppe die 5 Krystalle von Brasilien, der Turmalin PII, die Krystalle von Unterdrauburg und vom Gouverneur. Bei einer zweiten Gruppe war a während der Abkühlung constant, so lange die Erhitzung einen bestimmten Betrag nicht überschritt. Bei höherer Anfangstemperatur dagegen war der Werth von a während der ersten Minuten der Abkühlung kleiner, erhob sich dann aber schnell zu einem constant bleibenden Betrage. Zu dieser zweiten Gruppe gehören 6 Krystalle von Mursinsk, der Elbaer Turmalin EIII und der Krystall vom Hörlberg. Beispiele für die bei diesen Turmalinen auftretende Veränderlichkeit von a geben die Tabellen 5, 7, 8.*

Die dritte Gruppe wird gebildet durch 3 Krystalle von Elba EIV, EV und EVI. Bei diesen steigt gleichfalls der Werth von a während der Abkühlung, aber ohne einen constanten Grenzwert zu erreichen, wie dies durch die Tabellen 6 und 8 anschaulich gemacht wird.

Untersucht man die Krystalle der drei Gruppen mit Rücksicht auf den verzögerten Eintritt der ersten Entladung, so bemerkt man, dass die Krystalle der ersten Gruppe keine Verzögerung aufweisen, die der zweiten Gruppe zeigen Verzögerung bei höherer Temperatur; die der dritten Gruppe ergaben nach wiederholter Erhitzung Verzögerung auch bei tieferen Temperaturen. Es ist hiernach wahrscheinlich, dass die Veränderung von a durch dieselbe Ursache bedingt wird, wie die Verzögerung der ersten Entladung, und zwar dürfte es das natürlichste sein, diese Ursache in einer bei höherer

Temperatur eintretenden Leitungsfähigkeit des Turmalins zu suchen.

Der Turmalin von Sarapulsk nimmt, wie noch hervorgehoben werden muss, eine Uebergangstellung zwischen den Turmalinen der ersten und der zweiten Gruppe ein. Bei höherer Temperatur erreicht der Werth von a bei der Abkühlung ein Maximum, bei tieferen Temperaturen tritt kein Maximum ein. Die Verzögerung der ersten Entladung nimmt, wie schon erwähnt, mit abnehmender Temperatur der Erhitzung zu.

Die im Vorhergehenden besprochene Eintheilung der Turmaline wird bestätigt durch das Ergebniss einer dritten Untersuchung. Für alle einzelnen Abkühlungsbeobachtungen wurden die Coëfficienten a berechnet; bei den Turmalinen der ersten Gruppe wurden aus den einzelnen von einander nur wenig abweichenden Werthen jeder Beobachtungsreihe die Mittel genommen; bei den Turmalinen der zweiten Gruppe wurden die constanten Grenzwerte von a zur Vergleichung benutzt, bei den Krystallen der dritten Gruppe wurden die für die Mitte der Abkühlungsperiode geltenden Werthe durch Interpolation bestimmt und weiterhin der Untersuchung zu Grunde gelegt. Diese richtete sich darauf, *ob die den verschiedenen Abkühlungen eines und desselben Krystalls entsprechenden Werthe von a constant, d. h. von der anfänglichen Erhitzung unabhängig sind, oder ob der Abkühlungscoëfficient mit der Temperatur sich verändert.*

Es wurden im ganzen 239 Abkühlungsbeobachtungen benutzt und dementsprechend 239 Werthe des Coëfficienten a in der angegebenen Weise berechnet.

Constanz der Abkühlungscoëfficienten ergab sich bei den Krystallen von Brasilien, vom Gouverneur, vom Hörlberg, von Unterdrauburg, bei P II und MR II, im allgemeinen also bei den Krystallen der ersten Gruppe.

Constanz bis zu Erhitzungstemperaturen von beiläufig 140° , Abnahme bei höheren Temperaturen ergab sich bei den übrigen Turmalinen von Mursinsk, bei dem Krystall von Sarapulsk und bei P I.

Einen unregelmässigeren Verlauf zeigen die Werthe von a bei den Krystallen von Elba. Sie erweisen sich als ziemlich con-

stant bis zu Temperaturen von 100^0 , dann nehmen sie rasch ab, erreichen einen Minimalwerth bei einer Erhitzung um etwa 140^0 , bei stärkerer Erhitzung nehmen sie wieder zu.

Als Beleg für diese Sätze dienen die Tabellen 9—14.

Wir schliessen hiermit die Uebersicht über den ersten Theil der Untersuchung, welcher sich auf die Prüfung der Abkühlungsformel und auf das Verhalten der Abkühlungscoëfficienten bezog, und gehen nunmehr über zu der Frage nach der *Abhängigkeit der entwickelten Electricitätsmenge von der Temperatur der Erhitzung*. Die Krystalle M Ia und P I sind bei dieser Untersuchung mit berücksichtigt, indem die Exponentialformel auf den nach dem Wendepunkte kommenden Theil der Curve in Anwendung gebracht wurde. Zunächst treten dabei wieder Verschiedenheiten hervor, welche der früheren Gruppierung der Turmaline entsprechen. Bezeichnet man mit Θ die Differenz zwischen der Anfangs- und Endtemperatur der Turmaline, so konnte bei den Turmalinen von Brasilien die fragliche Abhängigkeit dargestellt werden durch die Formel:

$$E = a\Theta + b\Theta^2.$$

Dagegen ergab sich bei den Turmalinen von Elba die Formel:

$$E = a\Theta - b\Theta^2.$$

Bei den schwarzen Krystallen von Mursinsk musste zur Darstellung der Beobachtungen ein dreigliedriger Ausdruck genommen werden:

$$E = a\Theta + b\Theta^2 - c\Theta^3.$$

Die Gruppierung der Turmaline, wie sie sich auf Grund solcher Interpolationsformeln ausführen liesse, stimmt aber mit der durch das Verhalten des Abkühlungscoëfficienten bedingten doch nicht ganz überein infolge eines abweichenden Verhaltens der rothen Krystalle von Mursinsk, der Turmaline P II, S und G, welche bei der früheren Untersuchung in die erste oder zweite Gruppe sich eingeordnet hatten. Bei diesen Krystallen konnte unterhalb gewisser Temperaturen überhaupt keine messbare electricische Erregung erhalten werden, während nach Ueberschreitung derselben die entwickelten Electricitätsmengen sehr schnell mit der Temperatur wuchsen. Die zur Darstellung der electricischen Ladungen benutzte Formel ist:

$$E = a\Theta - A.$$

Es dürfte dieses Verhalten durch die Annahme zu erklären sein, dass diese Turmaline bei gewöhnlicher Temperatur eine erhebliche Leitungsfähigkeit besitzen, welche durch Erhitzung auf Temperaturen von 30 bis 50° keine Veränderung erleidet, dagegen in höheren Temperaturen verschwindet und sich dann auch während der Dauer der Abkühlung nicht wieder herstellt.

Die Abhängigkeit der electrischen Ladung von der Temperatur der Erhitzung führt hiernach zu der Aufstellung von vier verschiedenen Gruppen von Turmalinen; die vierte Gruppe enthält Turmaline, welche nach dem Verhalten des Abkühlungscoefficienten zu den Turmalinen von Brasilien oder Mursinsk zu stellen sein würden. Beispiele für das Verhalten der vier Gruppen geben die Curven 4 bis 5 Fig. 1 p. 267 und 6 bis 7 Fig. 2 p. 268, in welchen die beobachteten Werthe der Ladung den berechneten Curven hinzugefügt sind. Curve 4 bezieht sich auf den Turmalin BIII, Curv 5 auf EIII, Curve 6 auf MII und Curve 7 auf MRI. Die in Klammer gesetzten Zahlen beziehen sich auf die Temperaturcurve des letzteren Turmalins.

In dem letzten Abschnitte der Abhandlung findet sich in der Tab. 33 eine Zusammenstellung *der für die electrischen Momente der Volumeinheit geltenden Formeln.* Die folgende Tabelle gibt diese specifischen electrischen Momente für alle 22 Turmaline bei einer Abkühlung um 100°. Endlich findet sich in demselben noch eine wenigstens angenäherte *Reduction der gefundenen Momente oder Dichtigkeiten auf absolute Einheiten des C.-G.-S.-Systems.*

Mit Bezug auf die Methode der Beobachtung ist noch Folgendes zu erwähnen.

Die zu untersuchenden Krystalle wurden, wie schon erwähnt, an ihren beiden Enden mit Stanniol überzogen; das obere bei der Abkühlung positiv electrische Ende war mit einem dünnen, oben hakenförmig umgebogenen Draht verbunden; mit diesem wurde der im Trockenkasten erhitzte Krystall an dem Arme eines Statives aufgehängt, welches mit der Erde in leitende Verbindung gebracht war; das untere Ende des Krystalles war mit einem zweiten Drahte verbunden, welcher, in die Verlängerung des Suspensionsdrahtes fallend, an seinem unteren Ende eine halbkugelige

Schaafe von Messing trug. Mit dieser wurde der Krystall auf den Knopf eines Electroskopes aufgesetzt, welches zur Messung der von dem Turmalin bei seiner Abkühlung entwickelten Electricitätsmenge diente. Bei einem Theile der Beobachtungen wurde ein Fechner'sches Electroskop benützt, dessen Empfindlichkeit so regulirt war, dass das Aluminiumblatt desselben einige Secunden nach dem Aufsetzen des erhitzten Turmalins an die positive Electrode anschlug, und so eine Entladung der von dem Turmalin erzeugten negativen Electricität bewirkte. Bei anderen Beobachtungen wurden idiostatische Goldblattelectroskope benützt, welche in der zuerst von Gaugain angegebenen Weise zur Selbstentladung eingerichtet waren. Immer wurde die Anzahl der Entladungen des Electroskopes als ein Maassstab für die Menge der entwickelten Electricität benützt.

II. Die untersuchten Turmaline.

Es wurden im Ganzen 22 Krystalle untersucht, welche zum Theil identisch waren mit den bei den früheren Untersuchungen benutzten; einige weitere Krystalle wurden mir von meinem Collegen Prof. Liebisch aus der Sammlung des hiesigen mineralogischen Institutes gütigst überlassen. Für die schon früher benutzten Krystalle ist im Folgenden die in den älteren Mittheilungen gewählte Bezeichnung beibehalten. Es mögen zunächst diejenigen Angaben über die Beschaffenheit der Krystalle, welche für unsere Zwecke von Bedeutung sind, zusammengestellt werden.

Grüne Brasilianische Turmaline.

	BI	B III	B IV	B V	B VI
Masse (g)	6,473	3,873	4,370	3,773	2,260
Dichte	3,116	3,116	3,108	3,108	3,111
Länge (cm)	4,26	2,87	2,85	2,20	1,66

Turmaline von Elba.

	E III	E IV (Campo)	E V (S. Piero)	E VI (S. Piero)
Masse (g)	1,379	4,642	2,824	1,888
Dichte	3,051	3,040	3,026	3,033
Länge (cm)	1,65	2,14	1,26	1,49

Turmaline von Prevale, von Unterdrauburg und vom Hörlberg in Kärnthen.

	P ₁	P ₂	U	H
Masse (g)	9,578	5,723	4,295	5,730
Dichte	3,038	3,032	3,008	3,099
Länge (cm)	1,24	1,34	2,07	1,56

Turmaline von Mursinsk und Sarapulsk.

	MIa	MIb	MII	MIII	MIV
Masse (g)	2,782	2,164	4,106	3,561	2,995
Dichte	3,206	3,202	3,119	3,203	3,218
Länge (cm)	1,60	1,25	1,65	1,71	1,18

	MR I	MR II	Sp.
Masse (g)	6,601	10,149	3,162
Dichte	3,075	3,044	3,072
Länge (cm)	1,75	1,96	1,16

Die Turmaline MR I und MR II sind roth, die übrigen von samtschwarzer Farbe.

Ausser diesen wurde noch benützt ein Krystall vom Gouverneur mit der Masse 3,147 g, der Dichte 3,084 und der Länge 1,29 cm.

III. Die Entwicklung der Electricität bei der Abkühlung.

Entsprechend einer Vorstellung, welche zuerst von William Thomson ausgesprochen worden ist, nehmen wir an, dass der Turmalin eine bestimmte Polarität in der Richtung seiner Hauptaxe besitze. Bei der Temperatur t des Raumes, in welchem sich die Abkühlung des Krystalles vollzieht, sei das electricische Moment der Volumeinheit gleich ϵ_0 ; bei einer höheren Temperatur $t + \vartheta$ gleich $\epsilon_0 (1 + \alpha' \vartheta)$. Die Temperatur, bis zu welcher der Turmalin erhitzt wurde, sei $t + \theta$; der Temperaturüberschuss ϑ , welchen derselbe während der Abkühlung über die Temperatur der umgebenden Luft besitzt, sei gegeben durch die Formel:

$$\vartheta = \theta e^{-\alpha z},$$

wo a die Abkühlungsconstante, z die Zeit bezeichnet. Für die Dichtigkeit der freien Electricität, welche zur Zeit z an den Endflächen des Turmalins vorhanden ist, ergibt sich dann der Werth:

$$\varepsilon = \varepsilon_0(\alpha - \alpha')\Theta(1 - e^{-az}) = E(1 - e^{-az}).$$

In dieser Formel bezeichnet α den Ausdehnungscoefficienten des Turmalins in der Richtung der Hauptaxe. Vorausgesetzt ist bei der Ableitung derselben, dass die electricische Belegung der beiden Endflächen durch eine Leitung des Turmalins, sei es seiner Substanz, sei es seiner Oberfläche, keine in Betracht kommende Veränderung erleide.

Die experimentelle Prüfung des aufgestellten Gesetzes wird sich in erster Linie zu richten haben auf die Bestimmung des Abkühlungscoefficienten a ; es fragt sich zunächst, ob die während der Abkühlung entwickelten Electricitätsmengen sich mit Hülfe eines constanten Werthes von a darstellen lassen. Dass dies in der That bei einer grossen Zahl von Beobachtungen in genügender Weise der Fall ist, ergibt sich aus den folgenden Auszügen aus dem vorliegenden Beobachtungsmateriale.

Turmaline von Elba und Mursinsk.

Tabelle 1.

	E III	E IV	M Ib	M III			M IV
T	122,7	104,4	123,8	98,9	107,6	86,7	99,0
a	0,449	0,217	0,294	0,242	0,241	0,241	0,256
E	20,1	32,4	28,5	25,2	27,7	21,2	24,2
ε beob.	ε berechnet						
1	1,3	1,2	1,0	1,1	1,7	1,3	1,2
3	3,1	3,3	2,8	3,1	3,4	3,2	2,6
5	5,1	5,6	4,9	5,1	5,2	5,0	5,0
7	7,0	7,5	6,9	7,0	7,1	7,0	7,0
9	8,9	9,4	9,0	9,0	9,0	8,9	8,9
11	10,9	11,5	11,0	11,0	11,0	11,0	10,9
13	12,9	13,2	13,0	13,0	13,0	13,0	12,9
15	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
17	17,0	16,7	16,9	17,0	16,8	17,0	17,0
19	19,5	18,6	18,9	19,0	18,9	18,9	19,1
21	—	20,6	21,0	21,0	21,0	—	21,1
23	—	22,6	23,0	23,0	23,0	—	23,0
25	—	24,6	25,0	—	25,0	—	—
27	—	26,8	27,0	—	26,8	—	—
29	—	28,8	—	—	—	—	—
δ	0,21	0,38	0,07	0,05	0,18	0,13	0,15

Brasilianische Turmaline.

Tabelle 2.

	B III		B IV		B V		B VI	
<i>T</i>	170,2	131,0	176,2	128,4	176,7	106,0	176,4	130,6
<i>a</i>	0,249	0,249	0,239	0,244	0,227	0,228	0,290	0,302
<i>E</i>	46,2	30,8	50,2	29,7	56,0	21,8	40,3	25,4
ϵ beob.				ϵ berechnet				
1	1,4	1,2	1,0	0,9	1,5	0,8	0,8	1,1
3	3,3	3,6	2,6	3,3	3,4	3,2	2,6	3,0
5	5,4	5,6	4,9	5,2	5,3	5,1	4,7	5,1
7	7,6	7,5	7,0	7,1	7,1	6,9	6,7	7,0
9	9,4	9,5	9,1	8,9	9,0	8,9	9,0	9,0
11	11,3	11,3	11,2	10,8	10,8	11,0	11,3	10,9
13	13,2	13,2	13,1	12,8	13,0	13,0	13,2	12,8
15	15,0	15,2	15,1	14,7	14,9	15,0	15,3	15,0
17	16,8	16,9	17,1	16,8	16,7	17,1	17,3	16,9
19	18,8	18,7	19,2	19,0	18,7	19,0	19,1	19,1
21	20,7	20,7	21,2	21,1	20,7	—	21,0	21,0
23	22,8	22,7	23,1	23,3	22,6	—	23,0	23,1
25	24,7	24,9	25,0	25,7	25,4	—	24,9	—
27	26,7	26,9	26,9	27,7	—	—	26,7	—
29	28,8	29,0	28,8	—	29,3	—	28,6	—
31	30,8	—	30,8	—	31,3	—	31,0	—
33	32,8	—	32,7	—	33,5	—	33,0	—
35	34,8	—	34,8	—	35,4	—	35,0	—
37	37,0	—	36,8	—	37,3	—	37,0	—
39	39,2	—	—	—	39,3	—	38,8	—
41	41,2	—	40,8	—	41,3	—	—	—
43	43,1	—	42,7	—	43,1	—	—	—
45	45,0	—	44,8	—	45,1	—	—	—
47	—	—	46,7	—	47,0	—	—	—
49	—	—	—	—	48,9	—	—	—
51	—	—	—	—	50,9	—	—	—
53	—	—	—	—	52,6	—	—	—
55	—	—	—	—	54,5	—	—	—
δ	0,29	0,35	0,18	0,22	0,31	0,12	0,24	0,10

Die letzten Horizontalreihen der Tabellen 1, 2, 3 und 4 enthalten die mittleren Abweichungen der einzelnen beobachteten Werthe der electricischen Ladung von den berechneten. Für die schwarzen Krystalle von Mursinsk ist diese Abweichung im Mittel gleich 0,15; für den Krystall vom Gouverneur gleich 0,18; bei den Krystallen von Brasilien beträgt die Abweichung im Mittel 0,23; bei den Turmalinen EIII, EIV, H und KII ist dieselbe gleich 0,29, bei MRI gleich 0,31, bei MRII gleich 0,39.

Turmaline von Mursinsk, von Kärnthen und vom
Gouverneur.

Tabelle 3.

	P II			M II			G			
<i>T</i>	127,7	107,2	124,7	84,4	107,5	110,0	171,7	145,9	149,9	150,4
<i>a</i>	0,177	0,176	0,215	0,216	0,223	0,217	0,267	0,266	0,262	0,262
<i>E</i>	46,1	38,4	40,1	25,5	39,1	49,2	52,2	39,1	44,3	48,9
ε beob.	ε berechnet									
2	2,6	2,3	1,9	2,4	2,5	2,2	2,1	3,0	2,2	2,1
4	4,6	4,3	4,0	4,1	4,3	4,2	4,2	4,7	4,2	4,4
6	6,6	6,3	6,0	6,0	6,2	6,3	6,2	6,6	6,1	6,4
8	8,4	8,2	8,0	8,0	8,1	8,4	8,2	8,4	8,1	8,4
10	10,4	10,0	10,0	10,0	10,0	10,3	10,2	10,3	10,2	10,4
12	12,3	12,0	12,0	12,0	12,0	12,2	12,1	12,2	12,0	12,4
14	14,1	13,9	14,0	14,0	14,0	14,1	14,1	14,1	14,0	14,3
16	16,0	15,8	16,1	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,2
18	17,9	17,8	—	18,0	18,0	18,1	18,0	17,9	18,0	17,9
20	19,8	19,9	19,9	20,0	20,0	20,1	20,1	19,9	20,0	20,0
22	21,8	21,8	22,1	21,8	22,0	22,0	21,9	21,9	21,9	22,0
24	23,7	23,9	24,0	23,6	24,0	23,8	23,9	23,8	24,0	23,9
26	25,6	25,9	26,0	—	26,0	25,7	25,8	25,9	26,0	25,8
28	27,7	28,0	27,9	—	28,0	27,8	27,9	28,0	27,9	27,8
30	29,8	30,1	29,9	—	30,0	29,9	29,9	30,1	29,9	29,8
32	31,8	32,2	31,9	—	32,0	31,9	31,8	32,1	32,0	31,8
34	34,0	34,5	33,9	—	33,9	34,0	33,9	34,2	34,0	33,8
36	36,0	36,4	35,7	—	35,6	36,1	35,8	36,3	36,0	35,9
38	38,3	—	37,5	—	37,3	38,0	37,9	38,3	38,0	37,9
40	40,3	—	—	—	—	40,0	40,1	—	39,9	40,0
42	42,4	—	—	—	—	42,0	42,2	—	41,8	41,9
44	44,4	—	—	—	—	43,9	44,3	—	—	43,8
46	—	—	—	—	—	45,9	46,0	—	—	45,8
48	—	—	—	—	—	—	48,0	—	—	—
50	—	—	—	—	—	—	49,7	—	—	—
δ	0,35	0,23	0,16	0,18	0,23	0,18	0,16	0,22	0,10	0,24

Hiernach entspricht bei den schwarzen Turmalinen von Mursinsk der Gang der electrischen Ladung bei der Abkühlung am vollkommensten dem für denselben aufgestellten Gesetz; es fällt dies noch mehr in die Augen, wenn man berücksichtigt, dass der Werth der mittleren Abweichung für sich allein noch kein vollständiges Bild von dem Grade der Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung gibt. Gerade bei den Turmalinen von Mursinsk fallen die Abweichungen zwischen Beobachtung und Rechnung vorzugsweise auf die ersten und letzten Minuten der Beobachtungszeit, während im mittleren Theile derselben eine beinahe vollkommene Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung stattfindet. Die letzten Selbstentladungen der Elec-

troskope, welche in verhältnissmässig grossen Zeitintervallen aufeinander folgen, werden aber ohne Zweifel beeinflusst durch eine wenn auch schwache Leitungsfähigkeit der Oberfläche des Turmalins. Bei einer grossen Zahl von Turmalinen sind nun auch die ersten Selbstentladungen einer Verzögerung unterworfen, namentlich nach stärkerer Erhitzung; wir schliessen daraus, dass die Turmaline auch durch den Einfluss höherer Temperaturen leitend werden können; wenn diese Leitungsfähigkeit bei mässiger Erhitzung auch schnell verschwindet und den Gang der electricischen Ladung im Ganzen nicht beeinflusst, so kann sie doch während der ersten Minuten der Beobachtung eine störende Wirkung ausüben.

Turmaline vom Hörlberg und von Mursinsk.

Tabelle 4.

	H	MRI				MR II
<i>T</i>	85,9	131,0	112,5	130,5	110,0	125,0
<i>a</i>	0,150	0,160	0,160	0,145	0,163	0,115
<i>E</i>	70,5	86,3	67,0	89,8	82,0	82,3
ε beob.			ε berechnet			
4	4,6	4,8	4,7	4,0	4,6	4,3
8	8,4	8,6	8,5	8,1	8,6	8,2
12	12,1	12,4	12,3	12,2	12,4	12,4
16	16,2	16,3	16,1	16,4	16,2	16,5
20	19,9	20,1	20,0	20,4	20,2	20,0
24	23,9	24,0	23,8	24,1	24,2	24,7
28	27,8	28,0	27,6	28,2	28,1	28,4
32	31,7	31,9	31,6	32,2	31,8	32,2
36	35,7	35,7	35,6	36,2	35,8	36,1
40	39,8	39,7	39,6	40,0	39,9	40,0
44	43,9	43,7	43,9	44,0	43,8	43,7
48	47,9	47,8	48,0	47,8	47,7	47,8
52	51,9	51,7	52,2	51,8	51,8	51,5
56	56,0	55,7	56,4	55,8	55,7	55,5
60	60,1	59,8	60,3	59,6	59,9	59,3
64	64,1	63,9	63,9	63,6	63,9	63,3
68	68,4	68,0	—	67,7	68,0	67,5
72	—	72,2	—	71,7	72,1	71,7
76	—	76,2	—	75,9	76,0	75,8
80	—	80,1	—	80,1	79,4	79,5
84	—	83,7	—	84,1	—	—
88	—	—	—	87,3	—	—
δ	0,26	0,32	0,35	0,28	0,30	0,39

Ihre Bestätigung und Erweiterung finden diese Bemerkungen in der Thatsache, dass das Gesetz:

$$\varepsilon = E(1 - e^{-a^2})$$

für die Mehrzahl der Turmaline nicht mehr gültig ist, wenn die Erhitzung derselben einen bestimmten Betrag überschreitet. Ausgenommen hiervon sind nur die Turmaline von Brasilien, die Krystalle vom Gouverneur, von Unterdrauburg und der Turmalin P I. Bei den übrigen Krystallen liefert die Berechnung der Beobachtungen bei höheren Anfangstemperaturen keine constanten Werthe von α ; vielmehr nehmen dieselben mit der Abkühlungszeit in regelmässiger und zum Theil sehr erheblicher Weise zu. Es mögen diese Verhältnisse an einigen Beispielen erläutert werden.

Turmalin M II.

Tabelle 5.

Heterostatisches Electroskop						Idiostatisches Electroskop					
$T = 190,0$		163,8		142,0		170,0		149,8		130,0	
$\Theta = 178,2$		152,8		128,9		152,8		134,9		112,3	
z	a	z	a	z	a	z	a	z	a	z	a
1,45	0,136	1,20	0,150	1,05	0,203	1,71	0,152	1,66	0,173	1,15	0,210
1,90	0,147	1,70	0,157	1,65	0,204	2,18	0,155	2,23	0,177	1,72	0,210
2,24	0,154	2,22	0,163	2,31	0,207	2,64	0,161	2,83	0,182	2,25	0,209
2,70	0,164	2,76	0,170	2,91	0,208	3,13	0,165	3,49	0,187	2,80	0,211
3,23	0,170	3,35	0,175	3,41	0,210	3,66	0,170	4,26	0,190	3,25	0,213
3,65	0,174	4,19	0,180	4,18	0,211	4,72	0,176	4,97	0,192	3,78	0,213
4,10	0,179	4,77	0,183	4,86	0,212	6,18	0,185	5,36	0,194	4,80	0,214
5,15	0,186	5,65	0,187	5,97	0,212	6,90	0,187	6,27	0,196	5,80	0,216
6,27	0,191	6,72	0,190	6,99	0,213	7,74	0,189	7,38	0,198	7,18	0,214
6,81	0,192	8,17	0,192	8,88	0,213	9,08	0,194	8,91	0,198	8,57	0,213
7,77	0,194	9,08	0,193			11,62	0,199	9,85	0,199	10,50	0,213
8,55	0,195	10,17	0,194					11,09	0,199		
9,49	0,196	11,59	0,195								
10,70	0,195										

Turmaline E IV und E V.

Tabelle 6.

E IV						E V					
$T = 167,9$		148,0		122,2		161,0		146,2		121,7	
$\Theta = 146,9$		131,8		103,0		139,0		127,4		102,1	
z	a	z	a	z	a	z	a	z	a	z	a
1,22	0,138	1,92	0,124	1,02	0,185	1,60	0,185	2,35	0,151	1,66	0,236
1,93	0,142	2,68	0,129	1,67	0,189	2,24	0,187	2,67	0,157	1,99	0,232
2,63	0,150	3,75	0,135	2,23	0,190	2,57	0,189	3,03	0,160	2,34	0,230
3,26	0,151	4,89	0,143	2,83	0,192	3,64	0,198	3,39	0,164	3,93	0,234
4,08	0,158	5,83	0,150	3,75	0,195	4,48	0,203	3,77	0,168	4,39	0,238
5,44	0,169	6,53	0,155	4,57	0,196	5,48	0,210	4,69	0,173	5,57	0,242
6,56	0,177	7,36	0,160	5,52	0,198	6,80	0,215	5,65	0,181	6,32	0,244
7,62	0,182	8,76	0,167	6,73	0,199	7,44	0,225	6,88	0,191	—	—
9,06	0,186	10,72	0,177	8,35	0,199	—	—	8,45	0,198	—	—
10,95	0,193	—	—	10,68	0,204	—	—	—	—	—	—

Turmaline MR I und MR II.

Tabelle 7.

MR I						MR II					
$T = 173,0$		158,8		155,5		171,4		158,0		155,0	
$\Theta = 159,9$		145,6		141,3		158,4		144,9		141,1	
z	a	z	a	z	a	z	a	z	a	z	a
1,11	0,135	1,62	0,144	1,38	0,147	1,83	0,087	1,68	0,094	1,81	0,094
1,81	0,138	2,24	0,146	1,97	0,150	3,44	0,091	3,42	0,095	3,07	0,099
2,87	0,143	3,26	0,149	2,81	0,151	4,90	0,096	4,51	0,099	4,17	0,103
3,73	0,145	4,25	0,151	3,74	0,154	6,28	0,101	5,73	0,102	5,67	0,106
4,49	0,147	5,16	0,152	5,08	0,155	7,60	0,104	6,80	0,105	6,83	0,108
5,82	0,150	5,41	0,153	5,33	0,156	9,21	0,106	8,33	0,108	8,84	0,111
7,20	0,151	6,52	0,154	6,78	0,157	10,70	0,108	10,22	0,110	10,50	0,114
9,00	0,152	8,28	0,155	8,27	0,157	13,58	0,110	12,67	0,112	13,91	0,116
11,59	0,152	10,82	0,154	10,89	0,157	16,13	0,113	15,88	0,113	18,47	0,119
15,95	0,151	13,96	0,153	13,22	0,156	19,18	0,112	17,16	0,113	—	—

Eine bessere Uebersicht über den zeitlichen Verlauf der Werthe des Abkühlungscoëfficienten ergibt sich, wenn man die in den vorhergehenden Tabellen gegebenen Werthe von a durch Interpolation auf gleiche Zeiten reducirt. Die so erhaltenen Werthe sind in der folgenden Tabelle 8 (p. 282 und 283) zusammengestellt; hinzugefügt sind noch zwei Beobachtungsreihen mit dem Turmalin H, welcher in seinem Verhalten den Turmalinen von Mursinsk sich anschliesst.

Aus der Betrachtung der Tabelle ergeben sich sehr charakteristische Verschiedenheiten zwischen den einzelnen Krystallen.

Die geringste Veränderlichkeit zeigt der Werth der Abkühlungscoëfficienten bei dem Krystalle MR I; der allgemeine Charakter der Veränderung ist der, dass die Werthe von a von einem kleineren Betrage ausgehend asymptotisch einem grösseren Grenzwerte sich nähern. Die Anfangswerthe steigen mit abnehmender Temperatur des Trockenkastens; interpolirt man rückwärts, so ergeben sich für den Beginn der Abkühlung die Werthe 0,129—0,136—0,140, entsprechend den Temperaturen $T = 173,0—158,8—155,5$. Die Grenzwerte der Abkühlungscoëfficienten sind von der Temperatur in sehr viel geringerem Grade abhängig; sie sind beziehungsweise gleich 0,152—0,154—0,157.

Tabelle

	M II						E IV		
$T =$	190,0	163,8	142,0	170,0	149,8	130,0	167,9	148,0	122,2
z	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	0,113	0,149	0,200	0,145	0,165	0,207	0,138	0,116	0,185
2	0,148	0,161	0,205	0,155	0,175	0,210	0,143	0,124	0,190
3	0,166	0,171	0,209	0,165	0,184	0,212	0,150	0,131	0,192
4	0,177	0,180	0,211	0,171	0,190	0,213	0,156	0,136	0,195
5	0,185	0,185	0,212	0,179	0,193	0,214	0,165	0,144	0,196
6	0,190	0,189	0,213	0,185	0,195	0,215	0,173	0,150	0,198
7	0,194	0,190	0,213	0,188	0,196	0,215	0,180	0,157	0,199
8	0,195	0,191	0,213	0,190	0,197	0,214	0,184	0,164	0,199
9	0,196	0,192	0,214	0,193	0,198	0,213	0,186	0,170	0,200
10	0,196	0,193	0,215	0,195	0,199	0,213	0,190	0,174	0,202
12	0,196	0,195	0,215	0,196	0,199	—	0,193	—	—
15	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Bei dem Turmalin M II ist der Charakter der Abhängigkeit des Coëfficienten α von der Temperatur derselbe wie bei M I, nur sind die Verschiedenheiten der Werthe grössere. Für die Temperaturen $T = 171,4 - 158,0 - 155,0$ ergeben sich die Anfangswerthe 0,081—0,087—0,088, die Grenzwerte 0,111—0,113—0,116.

Eine sehr grosse Veränderlichkeit des Abkühlungscoëfficienten in höheren Temperaturen zeigt der Turmalin M II; der typische Verlauf der Erscheinung bleibt derselbe wie in den vorhergehenden Fällen, er ist nur noch deutlicher ausgeprägt infolge der Grösse der fraglichen Veränderungen. Aus den Beobachtungen mit dem heterostatischen Electroskop ergeben sich für die Temperaturen $T = 190,0 - 163,8 - 142,0$ die folgenden Anfangs- und Grenzwerte des Abkühlungscoëfficienten:

0,076	0,127	0,195
0,195	0,194	0,214.

Die Beobachtungen mit dem idiostatischen Electroskop ergeben für $T = 170,0 - 149,8 - 130,0$ die Anfangs- und Grenzwerte:

0,126	0,145	0,205
0,196	0,199	0,214.

Auch bei diesem Turmalin sind die Grenzwerte des Abkühlungscoëfficienten nur wenig abhängig von der Temperatur; es ist ferner bei einer anfänglichen Erhitzung auf 142° die Veränderung von α während der Abkühlung nur noch eine ge-

E V			MR I			MR II			H	
161,0	146,2	121,7	173,0	158,8	155,5	171,4	158,0	155,0	145,7	126,9
0,178	0,133	0,226	0,134	0,140	0,145	0,085	0,090	0,091	0,127	0,128
0,185	0,149	0,230	0,139	0,145	0,150	0,087	0,094	0,094	0,135	0,135
0,191	0,159	0,231	0,143	0,147	0,152	0,090	0,094	0,096	0,143	0,144
0,200	0,169	0,235	0,146	0,150	0,154	0,094	0,096	0,101	0,150	0,150
0,206	0,176	0,240	0,149	0,153	0,155	0,097	0,100	0,105	0,154	0,153
0,212	0,185	0,245	0,150	0,153	0,156	0,100	0,103	0,107	0,157	0,155
0,220	0,190	0,249	0,151	0,154	0,157	0,103	0,105	0,108	0,158	0,157
0,225	0,195	—	0,152	0,154	0,157	0,104	0,106	0,110	0,159	0,158
—	—	—	0,152	0,154	0,157	0,105	0,108	0,110	0,159	0,158
—	—	—	0,152	0,154	0,156	0,107	0,110	0,113	0,159	0,158
—	—	—	0,152	0,153	0,156	0,108	0,111	0,114	—	—
—	—	—	—	—	—	0,111	0,113	0,116	—	—

ringe, bei einer Erhitzung auf 130° eine beinahe verschwindende; man kann daher bei diesem Turmalin 130° als diejenige Temperatur bezeichnen, bis zu welcher das Gesetz:

$$\varepsilon = E(1 - e^{-\alpha z})$$

mit einem constanten Werthe von α in aller Strenge gültig ist. Bei der höchsten Temperatur $T = 190$ dagegen steigt der Werth von α während der Abkühlung nahezu auf das dreifache des anfänglichen.

Ein wesentlich abweichendes Verhalten zeigen die beiden Turmaline von Elba. Zwar steigt auch bei diesen der Werth von α während der Abkühlung, allein von einer Annäherung an einen Maximalwerth ist innerhalb der Beobachtungen nichts zu bemerken, vielmehr ist die Zunahme eine ziemlich gleichmässige. Bei dem Turmalin EIV ergeben sich für die Zeiten von 0^m und 10^m und für die Temperaturen:

$$T = 167,9 \quad 148,0 \quad 122,2$$

die folgenden Werthe von α :

$$\begin{array}{lll} \alpha_0 = 0,134 & 0,113 & 0,187 \\ \alpha_{10} = 0,193 & 0,175 & 0,202 \end{array}$$

Bei dem Turmalin E V ist entsprechend für:

$$\begin{array}{lll} T = 161,0 & 146,2 & 121,7 \\ \alpha_0 = 0,171 & 0,137 & 0,225 \\ \alpha_{10} = 0,240 & 0,212 & 0,258 \end{array}$$

Das Maass der Veränderlichkeit bleibt für die beiden höheren Temperaturen ziemlich dasselbe; ist dagegen sehr beträchtlich kleiner bei der Temperatur von 120° . Vor allem

aber fällt auf, dass die absoluten Werthe von a mit der Temperatur T nicht in gleich bleibender Weise sich ändern; vielmehr sind die den mittleren Temperaturen entsprechenden Werthe erheblich kleiner, als die für die höheren und niedrigeren Temperaturen geltenden. Liegt der Grund für die Veränderungen von a in einer Leitungsfähigkeit der Turmaline, so würde bei den Turmalinen von Elba diese Leitungsfähigkeit von der Temperatur in eigenthümlicher Weise abhängen, sie würde mit wachsender Temperatur erst zunehmen, bei einer Temperatur von etwa 140° ein Maximum erreichen, um von da ab wieder kleiner zu werden.

Bei den Turmalinen von Mursinsk dagegen würde die Leitungsfähigkeit erst bei einer Temperatur von 140° merkbar werden und von da ab zunehmen, in geringem Maasse bei den rothen Turmalinen, in sehr erheblichem bei den schwarzen.

IV. Einfluss der Temperatur auf die Abkühlungscoëfficienten.

Wir haben im Vorhergehenden gesehen, dass bei gewissen Turmalinen die Abkühlungscoëfficienten von der Temperatur in sehr auffälliger Weise abhängig sind. Im Folgenden soll die Frage nach dem Einflusse der Temperatur auf die Abkühlungscoëfficienten an der Hand des gesammten vorliegenden Beobachtungsmaterials untersucht werden.

1. Die Brasilianischen Turmaline.

Diese zeichnen sich dadurch aus, dass selbst bei den höchsten Temperaturen des Trockenkastens die Werthe von a während der Abkühlung constant bleiben; dem entspricht der aus den folgenden Zusammenstellungen hervorgehende Satz, dass die Werthe von a auch für verschiedene Anfangstemperaturen dieselben sind.

Beobachtungen mit heterostatischem Electroskop
Tabelle 9.

<i>T</i>	B III	B IV	B V	B VI	
175°	0,249	0,239	0,227	0,290	—
153	0,248	0,238	0,235	0,282	—
130	0,249	0,244	0,228	0,302	—
106	0,246	0,250	0,228	0,303	0,319
82	0,248	0,251	0,228	0,295	0,314
56	0,245	0,247	0,231	0,305	0,314

Beobachtungen mit idiostatischem Electroskop.
Tabelle 10.

<i>T</i>	B I	B III	B IV	B VI
130°	—	0,279	0,247	0,326
109	0,196	0,277	0,249	0,328
87	0,186	0,278	0,248	0,325
66	0,186	0,277	0,247	0,326
45	—	0,280	—	—

Bei den Turmalinen B III und B VI zeigen die Werthe der Abkühlungscoefficienten, wie sie sich aus den Beobachtungen mit den verschiedenen Electroskopen ergaben, eine nicht unerhebliche Verschiedenheit. Diese findet ihre Erklärung zum Theil in dem Umstande, dass diese Turmaline vor der Ausführung der zweiten Beobachtungsreihe neu gefasst werden mussten. Bestätigt wird dies dadurch, dass bei dem Turmalin B VI auch bei Anwendung des heterostatischen Electroskops grössere Werthe von α resultirten, als die Beobachtungen mit dem neu gefassten Turmalin wiederholt wurden.

2. Die schwarzen Krystalle von Mursinsk.

Dieselben zeichnen sich nach dem Vorhergehenden dadurch aus, dass sie bei Temperaturen, welche 120° übersteigen, keine constanten Werthe des Abkühlungscoefficienten α mehr besitzen. Bis zu dieser Temperatur sind aber auch bei ihnen die Abkühlungscoefficienten von der Anfangstemperatur der Turmaline im wesentlichen unabhängig, wie sich aus der folgenden Tabelle ergibt. Von den drei Beobachtungsreihen, welche für den Turmalin M II benutzt werden konnten, sind die beiden ersten mit heterostatischem, die

ditte mit idiostatischem Electroskop angestellt. Für die übrigen Turmaline sind nur Beobachtungsreihen mit heterostatischem Electroskop benützt und zwar für jeden Turmalin zwei solche Reihen. Diejenigen Beobachtungen, welche bereits in den vorhergehenden Tabellen berücksichtigt sind, wurden mit einem * versehen.

Tabelle 11.

<i>T</i>	MII			MIb		MIII		MIV	
190°	0,195*	—	—	0,308	—	0,213	—	0,232	—
170	0,194*	—	0,196*	0,272	—	0,210	—	0,218	—
145	0,214*	—	0,199*	0,277	—	0,225	—	0,240	—
125	0,223	0,215*	0,212	0,294*	0,298	0,241	0,233	0,238	0,224
110	0,223*	0,216	0,217*	0,298	0,300	0,241*	0,242	0,254	0,241
100	—	0,223	—	—	0,300	—	0,242*	—	0,256*
85	0,221	0,216*	0,220	0,297	0,294	0,241*	0,242	0,254	0,255
70	0,224	0,214	0,228	0,293	0,294	0,243	—	—	0,249
60	—	0,214	—	—	0,295	—	0,243	—	0,255
45	0,222	0,214	0,234	0,296	0,297	0,247	0,244	—	0,258

Für die Temperaturen über 120° sind für α die gegen das Ende der Abkühlung erreichten constanten Grenzwerte gesetzt.

3. Die rothen Krystalle von Mursinsk und der Krystall vom Gouverneur.

Diese Krystalle sind in der folgenden Tabelle vereinigt worden, weil die Temperaturen, bis zu welchen sie erhitzt wurden, übereinstimmende sind. Der Krystall vom Gouverneur würde seinem Verhalten nach zu den brasilianischen Krystallen zu zählen sein. Er folgt selbst bei den höchsten Anfangstemperaturen in ausgezeichnete Weise dem für die Entwicklung der electricischen Ladung aufgestellten Gesetze, und ebenso erweist sich bei ihm der Werth des Abkühlungscoefficienten als constant bei verschiedenem Betrage der anfänglichen Erhitzung. Für jeden Krystall liegen drei Beobachtungsreihen vor, von welchen die beiden ersten mit heterostatischem, die letzte mit idiostatischem Electroskop angestellt war.

Tabelle 12.

T	MRI			MR II			G		
172°	0,152*	—	—	0,111*	—	—	0,267*	—	—
159	0,154*	—	—	0,113*	—	—	0,266	—	—
155	0,157*	—	—	0,116*	—	—	0,267	—	—
150	—	0,149	0,156	—	0,102	0,108	—	0,262*	0,262*
145	0,157	—	—	0,115	—	—	0,266*	—	—
139	0,159	—	—	0,112	—	—	0,267	—	—
130	0,160*	0,145*	0,167	0,115*	0,107	0,113	—	0,262	0,263
126	0,161	—	—	0,115	—	—	—	—	—
121	0,163	—	—	—	—	—	0,266	—	—
110	0,161*	0,150	0,163*	0,111	0,114	0,108	0,268	0,260	0,262
91	0,153	0,150	0,154	0,109	0,111	0,114	0,268	0,262	0,262
70	0,162	0,152	0,163	—	—	0,117	—	0,293	0,282
50	0,162	0,152	0,153	—	—	—	—	0,291	0,364

Gegenüber der Constanz, durch welche sich die Werthe von α bei dem Krystalle G im Allgemeinen auszeichnen, fallen die abweichenden Werthe für die Temperaturen von 70 und 50° doppelt auf. Wenn auch die Bestimmung von α bei kleineren Temperaturdifferenzen keine grosse Genauigkeit gestattet, so überschreiten diese Abweichungen doch weit den durch die Fehler der Beobachtungen bedingten Spielraum.

4. Turmaline von Prevale, vom Hörlberg, von Unterdrauburg und von Sarapulsk.

Die Beobachtungen sind alle mit idiostatischem Electroscop angeestellt.

Tabelle 13.

T	PII		H		U	S
168°	—	—	—	—	—	0,246
147	0,192	—	0,159*	—	—	0,246
128	0,177*	—	0,158*	—	0,235	0,257
108	0,176*	—	0,160	—	0,236	0,256
87	0,182	0,168	0,160	0,150*	0,219	—
63	—	0,165	—	0,145	—	—
45	—	—	0,161	0,144	—	—

Zu der Tabelle mögen noch die folgenden Erläuterungen hinzugefügt werden,

bei dem Turmalin von Prevale und ebenso bei dem von Unterdrauburg erweist sich während der Abkühlung der Werth von α als constant; es gehören diese Krystalle dem-

selben Typus an, wie die brasilianischen und wie der vom Gouverneur.

Der Turmalin vom Hörlberg dagegen verhält sich ebenso wie die Krystalle von Mursinsk. Bei Temperaturen über 108° steigt der Werth von a von einem kleineren Betrage mit ziemlicher Schnelligkeit zu einem constanten Grenzwert an; dieser ist in die obige Tabelle aufgenommen worden. Für den Beginn der Abkühlung würden sich für die Temperaturen:

$$T = 147^{\circ} \quad 128^{\circ} \quad 108^{\circ}$$

die Werthe ergeben:

$$a_0 = 0,110 \quad 0,109 \quad 0,120.$$

Ein etwas abweichendes Verhalten zeigt der Turmalin von Sarapulsk. In den höheren Temperaturen von 168 und 147° steigt der Werth von a zu einem Maximum an, welches in der Tabelle angegeben ist. Für den Beginn der Abkühlung würden sich die Anfangswerthe ergeben, $a_0 = 0,180$ für $T = 168^{\circ}$ und $a_0 = 0,200$ für $T = 147^{\circ}$. Bei den tieferen Temperaturen ist innerhalb des Spielraumes der Beobachtungen von einer Annäherung an ein Maximum nichts zu beobachten; vielmehr wächst der Werth von a proportional der Zeit; die in der Tabelle enthaltenen Werthe beziehen sich auf die Zeit von $7\frac{1}{2}$ m. nach Beginn der Abkühlung, eine Zeit, welche nahezu dem Eintritt des Grenzwertes bei den höheren Temperaturen entspricht; für den Beginn der Abkühlung würden sich die Werthe ergeben: $a_0 = 0,145$ für $T = 128^{\circ}$ und $a_0 = 0,150$ für $T = 105,6^{\circ}$.

5. Turmaline von Elba.

Von den Elbaer Turmalinen erwies sich bei EIII innerhalb einer einzelnen Beobachtungsreihe a als constant, so lange die Anfangstemperatur T des Turmalins 120° nicht überschritt; bei höheren Temperaturen nahm a während der Abkühlung stark zu, ohne eine Annäherung an einen constanten Grenzwert zu verrathen. Die Beobachtung der electrischen Ladung während der Abkühlung erstreckte sich auf einen Zeitraum von etwa 10 m.; für die Mitte dieses Zeitraums, also für die Zeit von 5 m., wurden die Werthe von a durch Interpolation bestimmt und in die Tabelle ein-

getragen. Diese Mittelwerthe eines während der Abkühlung sich verändernden Coëfficienten a sind den constanten a gegenüber in der Tabelle dadurch ausgezeichnet, dass sie in eine Klammer gesetzt sind.

Bei EIV und EV beschränkt sich die Constanz von a während der Abkühlung auf Temperaturen bis zu 100° , beziehungsweise 80° ; bei EVI ergeben sich für a in keiner Beobachtungsreihe constante Werthe. Die Veränderung von a besteht stets in einem Anwachsen, welches der Abkühlungszeit proportional ist, wenn man von einzelnen unregelmässigen Veränderungen absieht, wie sie namentlich bei dem Turmalin EVI auftraten. Bei veränderlichem a sind die in die Tabelle aufzunehmenden Werthe reducirt auf eine Zeit von 5 m nach Beginn der Abkühlung und sind durch eine Klammer als Mittelwerthe gekennzeichnet.

Für die Turmaline EIV und EV stand je eine Beobachtungsreihe mit heterostatischem und eine mit idiostatischem Electroskop zur Verfügung; bei den beiden anderen Krystallen konnte je nur eine Reihe mit heterostatischem Electroskop benützt werden.

Tabelle 14.

T	E III	E IV	EV	EVI
175°	—	(0,200)	(0,210)	—
164	(0,404)	(0,163)	(0,205)	(0,313)
152	—	(0,195)	—	—
147	(0,378)	(0,144)	(0,175)	(0,291)
130	—	(0,210)	(0,242)	—
122	0,449*	(0,194)	(0,241)	(0,365)
113	—	0,234	—	—
104	0,446	0,217	(0,255)	(0,345)
90	—	0,227	—	—
82	0,472	(0,205)	0,245	(0,385)
67	0,433	(0,205)	—	(0,415)
59	0,472	—	—	—
44	—	0,186	0,241	(0,423)

Bei den Turmalinen von Elba sind hiernach die Mittelwerthe der Abkühlungscoëfficienten ziemlich constant bis zu Temperaturen von 100° ; sie nehmen dann rasch ab und erreichen einen Minimalwerth bei etwa 140° , um von da an wieder zuzunehmen.

V. Die Abhängigkeit der entwickelten Electricitätsmengen von dem Betrage der Abkühlung.

In den beiden vorhergehenden Abschnitten haben wir untersucht, in welcher Weise während der Abkühlung die Coëfficienten α abhängig sind von der Zeit und wie dieselben abhängen von der anfänglichen Temperatur, welche die Turmaline in dem Trockenkasten angenommen hatten. Diese Untersuchungen führen zu einer Eintheilung der Krystalle in drei Gruppen, welche durch typische Unterschiede ihres Verhaltens voneinander geschieden sind.

Die erste Gruppe ist ausgezeichnet durch eine vollkommene Constanz der Abkühlungscoëfficienten; zu ihr gehören die Turmaline von Brasilien, vom Gouverneur, von Unterdrauburg und der Turmalin P II.

Die zweite Gruppe zeigt bis zu Temperaturen von etwa 130° dasselbe Verhalten wie die erste; bei höheren Temperaturen aber nimmt während der Abkühlung der Werth des Abkühlungscoëfficienten mit der Zeit zu, und zwar so, dass er sich sehr schnell einem constanten Grenzwert nähert. Dieser letztere ist im allgemeinen kleiner als der constante Abkühlungscoëfficient, welcher den tieferen Temperaturen entspricht. Zu dieser Gruppe gehören die Krystalle von Mursinsk, Sarapulsk und vom Hörlberg.

Die Turmaline der dritten Gruppe zeigen bei schwächerer Erhitzung gleichfalls die Eigenschaften der ersten, nur liegt die Grenze der Temperatur, bis zu welcher dies der Fall ist, wesentlich tiefer als bei der zweiten Gruppe. Bei höheren Temperaturen nähert sich während der Abkühlung der Abkühlungscoëfficient keinem constanten Grenzwert, sondern zeigt ein ziemlich gleichmässiges Wachsthum. Der Mittelwerth des Abkühlungscoëfficienten nimmt mit der im Trockenkasten erreichten Anfangstemperatur zuerst ab, erreicht bei etwa 150° ein Minimum und nimmt von da an wieder zu.

Zu einer ähnlichen Classification der Turmaline geben auch die folgenden Tabellen Veranlassung, in welchen die Abhängigkeit der von den Turmalinen entwickelten Electricitätsmengen von der Differenz zwischen der Temperatur des Trockenkastens und der Temperatur der Luft dargestellt ist.

Turmaline von Brasilien.

Tabelle 15.

Θ	87,8	66,1	50,6								
<i>E</i> beob.	17,2*	12,3*	9,4*								
<i>E</i> ber.	17,1	12,5	9,3								
Differ.	+0,1	-0,2	+0,1								
Θ	151,2	137,0	114,0	111,0	94,4	87,1	71,6	67,0	49,0	37,1	28,6
<i>E</i> beob.	34,0	29,9	22,7	21,8*	18,2*	16,2	13,0*	11,9	8,3*	6,0	4,7*
<i>E</i> ber.	33,5	29,3	23,1	22,3	18,2	16,4	13,0	11,9	8,3	6,0	4,6
Differ.	+0,5	+0,6	-0,4	-0,5	0,0	-0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	+0,1
Θ	153,6	136,4	111,2	110,5	94,3	87,0	71,1	63,3	49,6	39,8	27,2
<i>E</i> beob.	38,4	31,9	22,8	23,1*	18,9*	17,6	13,9*	12,3	8,9*	6,6	4,6*
<i>E</i> ber.	37,3	31,6	24,0	23,8	19,3	17,5	13,6	11,7	8,8	6,8	4,4
Differ.	+1,1	+0,3	-1,2	-0,7	-0,4	+0,1	+0,3	+0,6	+0,1	-0,2	+0,2
Θ	153,3	136,5	114,2	86,0	61,8	38,7					
<i>E</i> beob.	42,1	35,9	25,1	16,4	10,4	5,6					
<i>E</i> ber.	42,3	35,0	26,1	16,8	10,4	5,5					
Differ.	-0,2	+0,9	-1,0	-0,4	0,0	+0,1					
Θ	152,8	136,1	113,0	111,4	103,0	86,9	84,9				
<i>E</i> beob.	32,5	28,3	20,4	19,6*	17,1	14,8*	14,7	13,7			
<i>E</i> ber.	31,7	29,8	20,7	20,3	18,3	14,5	14,5	14,0			
Differ.	+0,8	-1,5	-0,3	-0,7	-1,2	+0,3	+0,2	-0,3			
Θ	67,3	65,3	61,6	53,7	48,8	37,4	29,4				
<i>E</i> beob.	11,1	9,9*	8,8	8,1	6,8*	4,4	4,7				
<i>E</i> ber.	10,4	10,0	9,2	7,9	7,0	5,1	3,9				
Differ.	+0,7	-0,1	-0,4	+0,2	-0,2	-0,7	+0,8				

Bei der Aufstellung dieser Tabellen sind sämtliche Beobachtungen benutzt, welche mit den betreffenden Turmalinen angestellt worden waren; die mit idiostatischem Electroskop erhaltenen sind durch * bezeichnet; die mit heterostatischem beobachteten Electricitätsmengen sind durch Multiplication mit geeigneten Factoren auf die Angaben des idiostatischen Electroskopes reducirt. Bei dem Turmalin B III wurde dieser Reductionsfactor gleich 0,737, bei B IV gleich 0,766, bei B V und B VI gleich 0,751 gesetzt. Die berechneten Werthe der Ladungen *E* sind mit Hülfe der folgenden Formeln erhalten:

$$\begin{aligned}
 \text{B I} & E = 0,1703 \Theta + 0,0,277 \Theta^2, \\
 \text{B III} & E = 0,1450 \Theta + 0,0,505 \Theta^2, \\
 \text{B IV} & E = 0,1454 \Theta + 0,0,634 \Theta^2, \\
 \text{B V} & E = 0,0965 \Theta + 0,0,116 \Theta^2, \\
 \text{B VI} & E = 0,1141 \Theta + 0,0,612 \Theta^2,
 \end{aligned}$$

in welchen Θ die Grösse der Abkühlung, die Temperaturdifferenz zwischen Trockenkasten und umgebender Luft, bezeichnet.

Turmaline von Elba.
Tabelle 16.

E III	Θ	154,1	151,2	132,5	129,0	110,8	103,0	86,7	83,9	66,1
	<i>E</i> beob.	15,3*	12,5	11,4	12,1*	10,5*	10,9	8,8*	8,7	6,0*
	<i>E</i> ber.	14,7	14,4	12,7	12,4	10,7	9,9	8,4	8,1	6,4
	Differ.	+0,6	-1,9	-1,3	-0,3	-0,2	+1,0	+0,4	+0,6	-0,4
	Θ	65,5	54,7	36,8	29,5					
	<i>E</i> beob.	7,1	5,4	4,2	2,9					
	<i>E</i> ber.	6,4	5,3	3,6	2,9					
	Differ.	+0,7	+0,1	+0,6	0,0					
E IV	Θ	155,1	146,9	132,2	110,4	103,0	94,4	86,4	71,6	66,9
	<i>E</i> beob.	27,7*	24,3*	25,2*	21,3*	20,7	18,9*	16,5	12,3*	13,3
	<i>E</i> ber.	27,9	26,6	24,2	20,5	19,2	17,7	16,3	13,6	12,8
	Differ.	-0,2	-2,3	+1,0	+1,2	+1,5	+1,2	+0,2	-1,3	+0,5
	Θ	53,8	49,0	30,6	26,8					
	<i>E</i> beob.	10,5	8,9*	5,9	4,3					
	<i>E</i> ber.	10,4	9,5	6,0	5,3					
	Differ.	+0,1	-0,6	-0,1	-1,0					
E V	Θ	154,0	139,0	129,4	127,4	111,2	102,1	86,6	64,3	29,7
	<i>E</i> beob.	14,0*	11,1	11,1*	11,1	10,3*	10,2	8,4*	7,5	3,3
	<i>E</i> ber.	12,7	12,0	11,5	11,4	10,5	9,9	8,7	6,9	3,4
	Differ.	+1,3	-0,9	-0,4	-0,3	-0,2	+0,3	-0,3	+0,6	-0,1
	Θ	154,7	137,7	129,4	128,9	109,0	103,1	93,3	84,6	71,8
	<i>E</i> beob.	11,2*	10,9	10,9*	9,6	8,1*	9,5	9,0*	7,5	6,5*
	<i>E</i> ber.	11,2	10,6	10,2	10,2	9,2	8,9	8,3	7,7	6,8
	Differ.	0,0	+0,3	+0,7	-0,6	-1,1	+0,6	+0,7	-0,2	0,0
E VI	Θ	65,6	54,2	30,0						
	<i>E</i> beob.	6,3	5,2	3,2						
	<i>E</i> ber.	6,3	5,4	3,2						
	Differ.	0,0	-0,2	0,0						

Die Beobachtungen mit idiostatischem Electroskop sind wieder durch * bezeichnet.

Die Reductionsfactoren auf die Beobachtungen mit idiostatischem Electroskop sind bei E III 0,545, bei E IV 0,510, bei E V 0,474, bei E VI 0,534. Die berechneten Werthe der entwickelten Electricitätsmengen sind mit Hülfe der folgenden Formeln erhalten:

$$\begin{aligned}
 \text{E III} \quad E &= 0,0983 \Theta - 0,0,178 \Theta^2, \\
 \text{E IV} \quad E &= 0,2008 \Theta - 0,0,135 \Theta^2, \\
 \text{E V} \quad E &= 0,1238 \Theta - 0,0,268 \Theta^2, \\
 \text{E VI} \quad E &= 0,1142 \Theta - 0,0,269 \Theta^2.
 \end{aligned}$$

Turmalin vom Hörlberg.
Tabelle 17.

Θ	128,7	106,7	91,8	69,7	54,6	27,9
<i>E</i> beob.	51,1	40,0	34,6	28,0	21,3	10,1
<i>E</i> ber.	49,8	41,3	35,5	27,0	21,2	10,8
Differ.	+1,3	-1,3	-0,9	+1,0	+0,1	-0,7

Die Beobachtungen sind mit dem idiostatischen Electro-
skop angestellt. Die berechneten Werthe sind erhalten mit
Hülfe der Formel: $E = 0,387 \Theta$.

Turmalin PII.

Beobachtungen mit idiostatischem Electroscop.

Tabelle 18.

Θ	130,9	107,1	91,2	69,0	63,7	48,4	27,5
E beob.	58,4	46,1	38,4	28,3	26,0	17,0	4,5
E ber.	58,9	46,7	38,5	27,2	24,5	16,6	5,9
Differ.	-0,5	-0,6	-0,1	+1,1	+1,5	+0,4	-1,4

$$E = 0,512 \Theta - 8,12.$$

Turmalin von Sarapulsk.

Beobachtungen mit idiostatischem Electroscop.

Tabelle 19.

Θ	148,1	131,1	112,1	86,4	66,1
E beob.	43,6	36,8	26,0	15,3	<1
E ber.	43,8	35,9	27,0	15,0	5,5
Differ.	-0,2	+0,9	-1,0	+0,3	

$$E = 0,467 \Theta - 25,35.$$

Schwarze Turmaline von Mursinsk.

Die folgenden Beobachtungen sind gleichfalls reducirt
auf die Angaben eines idiostatischen Electroscopes; da aber
bei denselben ein anderes Electroscop benützt worden war,
so sind die in den folgenden Tabellen enthaltenen Werthe
von E nicht vergleichbar mit den im Vorhergehenden ge-
gebenen.

Tabelle 20.

M Ia	Θ	153,6	134,5	128,7	114,5	111,3	95,9	92,2	72,3
	E beob.	32,2**	32,0*	34,3	31,5	28,9*	23,0	22,8*	16,6**
	E ber.	34,1	32,7	31,8	29,1	28,4	24,4	23,4	17,6
	Differ.	-1,9	-0,7	+2,5	+2,4	+0,5	-1,4	-0,6	-1,0
	Θ	52,8	51,3	30,5					
M Ib	E beob.	12,7*	11,1	5,5					
	E ber.	11,8	11,3	5,7					
	Differ.	+0,9	-0,2	-0,2					
	Θ	178,3	159,5	129,1	114,8	96,1	78,4	72,3	65,8
	E beob.	47,3	46,3	40,2	36,7	30,9	24,9	23,1	21,0
	E ber.	48,3	45,1	38,5	34,9	29,9	24,9	23,0	21,0
	Differ.	-1,0	+1,2	+1,7	+1,8	+1,0	0,0	+0,1	0,0
	Θ	51,5	51,0	39,4	30,2	30,1			
	E beob.	16,4	16,1	13,1	9,5	9,0			
	E ber.	16,6	16,5	12,8	9,8	9,8			
	Differ.	-0,2	-0,4	+0,3	-0,3	-0,8			

M Ib	Θ	152,5	134,4	111,9	92,4	73,1	51,4	35,0		
	<i>E</i> beob.	42,3	39,2	33,9	30,2	25,9	17,4	10,6		
	<i>E</i> ber.	43,3	39,7	34,2	28,9	23,2	16,6	11,3		
	Differ.	-1,0	-0,5	-0,3	+1,3	+2,7	+0,8	-0,7		
M II	Θ	178,2	152,8	129,9	114,8	105,5	95,8	95,3	78,3	70,8
	<i>E</i> beob.	77,8	72,5	67,1	59,3	50,4	49,3	46,1	40,1	33,3
	<i>E</i> ber.	79,0	72,7	63,8	57,6	52,9	48,2	47,9	39,0	34,9
	Differ.	-1,2	-0,2	+3,3	+1,7	-2,5	+1,1	-1,8	+1,1	-1,6
M II	Θ	65,3	51,5	49,5	39,5	30,3	29,4			
	<i>E</i> beob.	32,1	23,7	23,9	19,3	13,0	14,0			
	<i>E</i> ber.	31,9	24,7	23,6	18,4	13,7	13,4			
	Differ.	+0,2	-1,0	+0,3	+0,9	-0,7	+0,6			
M II	Θ	152,8	134,9	112,3	94,1	72,2	34,9			
	<i>E</i> beob.	68,5	65,6	56,0	49,1	36,9	15,9			
	<i>E</i> ber.	72,7	66,3	56,2	47,3	35,7	16,0			
	Differ.	-4,2	-0,7	-0,2	+1,8	+1,2	-0,1			
M III	Θ	178,3	153,7	129,2	114,6	105,0	96,0	92,6	78,5	72,1
	<i>E</i> beob.	57,4	52,3	52,3	44,2	39,5	37,1	36,2	30,7	28,2
	<i>E</i> ber.	55,1	51,5	49,7	45,1	41,5	38,0	36,4	30,3	27,5
	Differ.	+2,3	+0,8	+2,6	-0,9	-2,0	-0,9	-0,2	+0,4	+0,7
M III	Θ	65,9	51,4	39,0	30,1	29,9				
	<i>E</i> beob.	25,2	18,9	13,8	9,4	9,0				
	<i>E</i> ber.	24,7	18,2	13,0	9,6	9,4				
	Differ.	+0,5	+0,7	+0,8	-0,2	-0,4				
M IV	Θ	178,0	153,1	128,6	114,5	105,1	95,4	72,2	39,1	30,0
	<i>E</i> beob.	48,7	47,8	46,1	41,7	36,4	32,6	23,8	13,9	10,9
	<i>E</i> ber.	51,7	47,9	43,1	38,8	36,8	34,4	26,0	12,2	9,4
	Differ.	-3,0	-0,1	+3,0	+2,9	-0,4	-1,8	-2,2	+1,7	+1,5

Bei M Ia wurde eine Beobachtungsreihe mit heterostatischem und eine mit idiostatischem Electroskop benützt; die mit einem * versehenen Zahlen entsprechen Beobachtungen mit dem letzteren Electroskope; die mit ** bezeichneten Werthe sind Mittelwerthe aus den beiden Beobachtungsreihen. Der Reductionsfactor auf idiostatisches Electroskop ist 1,633. Bei M Ib und M II beziehen sich die zuerst gegebenen Tabellen auf je zwei Beobachtungsreihen mit heterostatischem Electroskop, die folgenden auf Beobachtungen mit idiostatischem Electroskop. Die Reductionsfactoren sind 1,290 und 1,261. Bei M III und M IV sind nur Beobachtungen mit heterostatischem Electroskop benützt, der Reductionsfactor ist gleich 1,275 gesetzt. Die berechneten Werthe sind erhalten mit Hülfe der folgenden Formeln:

$$\begin{aligned}
 \text{M Ia} \quad E &= 0,1168 \Theta + 0,002\,697 \Theta^2 - 0,0_{\text{4}}\,131 \Theta^3 \\
 \text{M Ib} \quad E &= 0,3279 \Theta \quad \quad \quad - 0,0_{\text{5}}\,177 \Theta^3 \\
 \text{M II} \quad E &= 0,4039 \Theta + 0,001\,970 \Theta^2 - 0,0_{\text{5}}\,980 \Theta^3 \\
 \text{M III} \quad E &= 0,2354 \Theta + 0,003\,126 \Theta^2 - 0,0_{\text{4}}\,1521 \Theta^3 \\
 \text{M IV} \quad E &= 0,3337 \Theta + 0,000\,789 \Theta^2 - 0,0_{\text{5}}\,602 \Theta^3.
 \end{aligned}$$

Bei M Ib und M II sind zu der Berechnung der Formeln nur die Beobachtungen mit heterostatischem Electroskop benützt.

Rothe Krystalle von Mursinsk.

Tabelle 21.

MR I	Θ	159,9	145,6	141,3	135,1	128,3	122,1	114,5	109,7	104,7	94,2
	<i>E</i> beob.	152,8	141,2	138,1	127,0*	122,4	113,6	108,1	104,2**	96,7	83,9
	<i>E</i> ber.	154,2	139,7	135,3	128,8	121,8	115,4	107,5	102,5	97,3	86,4
	Differ.	-1,4	+1,5	+2,8	-1,8	+0,6	-1,8	+0,6	+1,7	-0,6	-2,5
	Θ	91,7**	75,9*	61,7	54,8*	50,4	36,6				
	<i>E</i> beob.	82,7	67,4	53,1	49,2	41,7	23,8				
	<i>E</i> ber.	83,8	67,4	52,7	45,6	41,0	26,7				
	Differ.	-1,1	0,0	+0,4	+3,6	+0,7	-2,9				
MR II	Θ	158,4	144,9	141,1	126,8	121,7	116,7	110,9	105,6	93,8	84,3
	<i>E</i> beob.	163,3	151,5	143,8	136,8	124,8	119,1	111,1	103,1	82,3	65,7
	<i>E</i> ber.	169,7	152,1	147,1	128,5	121,8	115,3	107,7	100,8	85,4	73,0
	Differ.	-6,4	-0,6	-3,3	+8,3	+3,0	+3,8	+3,4	+2,3	-3,1	-7,3
MR II	Θ	133,5	111,0	92,2	76,5	55,4					
	<i>E</i> beob.	134,4	102,3	77,2	66,2	43,1					
	<i>E</i> ber.	115,5	93,6	75,1	68,8	38,0					
	Differ.	-18,9	-8,7	-2,1	+2,6	+5,1					

Bei MR I sind zwei mit heterostatischem und idiostatischem Electroskop ausgeführte Beobachtungsreihen vereinigt worden, die der letzteren angehörenden Zahlen sind mit einem * bezeichnet; Mittelwerthe aus beiden Reihen mit **. Der Reductionsfactor auf das idiostatische Electroskop ist 1,253. Von den sehr unregelmässig verlaufenden Beobachtungsreihen mit Turmalin MR II ist die erste mit heterostatischem, die zweite mit idiostatischem Electroskop ausgeführt. Der Reductionsfactor ist 1,253. Den berechneten Werthen liegen die Formeln zu Grunde:

$$\text{MR I} \quad E = 1,037 \Theta - 11,34$$

$$\text{MR II} \quad E = 1,306 \Theta - 37,13$$

$$\text{MR II} \quad E = 1,338 \Theta - 46,22.$$

Krystall vom Gouverneur.

Tabelle 22.

I	Θ	158,4	146,8	139,8	128,2	120,3	105,7	93,1	86,5	81,4	61,9	50,4	36,3
	<i>E</i> beob.	65,4	61,4	57,2	51,5	44,0	36,7	32,3	28,4	22,8	16,7	11,4	<1
	<i>E</i> ber.	65,9	59,8	56,2	50,1	46,0	38,4	31,9	28,4	25,8	15,6	9,6	2,3
	Differ.	-0,5	+1,6	+1,0	+1,4	-2,0	-1,7	+0,4	0,0	-3,0	+1,1	+1,8	-
II	Θ	134,8	110,2	91,6	76,8	55,5	32,7						
	<i>E</i> beob.	48,9	32,1	27,7	26,4	15,2	8,4						
	<i>E</i> ber.	45,5	36,4	29,4	23,9	16,0	7,5						
	Differ.	+3,4	-4,3	-1,7	+2,5	-0,8	+0,9						

Die erste Beobachtungsreihe ist mit heterostatischem, die zweite mit idiostatischem Electroskop ausgeführt. Der Reductionsfactor ist 1,253. Zur Berechnung dienen die Formeln:

$$E = 0,521 \Theta - 16,62$$

$$E = 0,373 \Theta - 4,74.$$

Krystall von Unterdrauburg.

Tabelle 23.

Θ	112,8	93,6	71,0	49,3
$E_{\text{beob.}}$	27,9	22,7	17,1	<1

Von der Berechnung einer Formel wurde abgesehen, da die Zahl der Beobachtungen zu diesem Zweck nicht ausreichend erscheint; jedenfalls würde die berechnete Curve die Axe der Temperatur vor dem Nullpunkt durchschneiden.

VI. Besondere Erscheinungen bei einzelnen Turmalinen.

Wir haben uns hier vor allem mit dem Verhalten des Turmalins PI zu beschäftigen. In der folgenden Tabelle sind für vier mit idiostatischem Electroskop angestellte Beobachtungsreihen die Zeiten, zu welchen die erste, dritte, fünfte . . . Selbstentladung des Electroskops erfolgte, angegeben.

Turmalin PI.

Tabelle 24.

T	147,1	126,3	107,3	84,2	ε	z (Min.)			
t	17,5	19,0	15,2	16,8	15	11,84	20,47	23,10	—
Θ	129,6	107,3	92,1	67,4	17	13,05	26,40	—	—
s	z (Min.)				19	14,48	—	—	—
1	5,77	7,05	6,53	7,27	21	16,31	—	—	—
3	6,64	8,44	7,92	9,50	23	18,59	—	—	—
5	7,40	9,75	9,26	12,01	25	21,90	—	—	—
7	8,18	11,15	10,82	15,32	27	27,45	—	—	—
9	8,97	12,71	12,69	21,43	ε_{∞}	29,8	18,4	16,8	10,0
11	9,82	14,62	14,95	—	E	58,5	44,4	36,8	30,6
13	10,78	17,09	18,16	—	a	0,116	0,123	0,123	0,152

Stellt man die Beobachtungen graphisch dar, so erhält man Curven, welche sich während der ersten Minuten nur ganz wenig von der Axe der Zeiten entfernen, dann von derselben sich abwenden, aber erst nach Verfluss von etwa 10 Minuten in die reguläre Form einer gegen die Axe der

Zeit concaven Exponentialcurve übergehen. Man kann diese letzteren Theile der Curven nach der Formel:

$$\varepsilon - \varepsilon_1 = (\varepsilon_\infty - \varepsilon_1) \cdot (1 - e^{-a(z-z_1)})$$

berechnen; beispielsweise ergeben sich bei der ersten Beobachtungsreihe die folgenden Werthe von a .

Tabelle 25.

ε	9	12	15	17	19	21	23
a	0,112	0,115	0,116	0,117	0,117	0,116	0,116.

Was den ganz abweichenden anfänglichen Verlauf der Curven anbelangt, so dürfte die einfachste Annahme zur Erklärung desselben die sein, dass die Masse des Turmalins in höherer Temperatur leitend wird. Unter dieser Voraussetzung wird der Verlauf der Ladung, wie er ohne jede Leitungsfähigkeit sich eingestellt haben würde, durch die Rückverlängerung des dem Exponentialgesetze folgenden Theiles der Curve gegeben werden. Man kann dann den Werth von a , welcher diesem letzteren entspricht, benutzen, um den Werth von ε für die Zeit 0 zu berechnen und kommt so zu der Kenntniss der gesammten Electricitätsmenge E , welche von dem Turmalin bei seiner Abkühlung entwickelt wird. In der vorhergehenden Tabelle sind den einzelnen Beobachtungsreihen die so ermittelten Werthe der Abkühlungscoefficienten a und der gesammten entwickelten Electricitätsmengen E hinzugefügt. Wie man sieht, betragen die wirklich beobachteten Electricitätsmengen nur einen verhältnissmässig kleinen Theil der berechneten; der grössere Theil der gesammten, in Folge der Abkühlung entwickelten Electricität wird gewissermassen latent in Folge der zu Anfang bestehenden Leitungsfähigkeit des Turmalins.

Die Abhängigkeit der ganzen entwickelten Electricitätsmenge E von der Abkühlung würde durch die Formel darzustellen sein:

$$E = 0,57 \Theta - 15,8.$$

Dabei ist aber die letzte Beobachtungsreihe nicht berücksichtigt, da bei dieser die Berechnung von E eine sehr unsichere ist.

Die im Vorhergehenden besprochenen Beobachtungen führen zu dem Schlusse, dass die Substanz des Turmalins

PI bei höherer Temperatur leitend wird. Einige Beobachtungen, welche an demselben Turmalin mit heterostatischem Electroskop angestellt wurden, zeigen, dass derselbe auch bei gewöhnlicher Temperatur eine merkliche Leitungsfähigkeit besitzt. Die folgende Tabelle enthält für eine Beobachtungsreihe die Zeiten der aufeinander folgenden Selbstentladungen des Electroskops; dabei war $T = 65,2$, $t = 20,6$, $\theta = 44,6$.

Tabelle 26.

ε	z	ε	z	ε	z	ε	z
2	1,36	18	17,70	34	54,86	50	79,94
4	3,22	20	21,32	36	58,91	52	82,62
6	4,97	22	25,41	38	62,45	54	85,80
8	6,72	24	29,92	40	65,66	56	87,93
10	8,44	26	35,17	42	68,68	58	90,58
12	10,33	28	40,47	44	71,73	60	93,16
14	12,31	30	45,84	46	74,66	62	95,82
16	14,74	32	50,67	48	77,16	64	98,32

Die Differenz zweier aufeinander folgender Anschlagszeiten beträgt für die Beobachtungen der ersten Spalte im Mittel 1,91; für die der zweiten 4,74; die der dritten 3,19, und endlich die der vierten 2,63. Die Selbstentladungen des Electroskops hören aber überhaupt nicht auf, sondern folgen in Intervallen von 1,31 m. fort und fort aufeinander. Dies ist nur möglich, wenn der Turmalin leitend geworden ist.

Fassen wir die Resultate der mit idiostatischem und heterostatischem Electroskop angestellten Beobachtungen zusammen, so ergibt sich, dass der Turmalin PI in höheren Temperaturen leitend ist; während der Abkühlung und bei tieferen Temperaturen muss diese Leitungsfähigkeit zunächst verschwinden, denn es könnten sonst die Beobachtungen mit idiostatischem Electroskop keine constanten Werthe des Coëfficienten α liefern. Nach erfolgter Abkühlung stellt sich aber von neuem Leitungsfähigkeit des Turmalins ein, welche mit der Zeit zu einem constant bleibenden Grenzwerthe anwächst. Es dürfte das natürlichste sein, diese Erscheinung durch die Annahme zweier verschiedener Leitungsfähigkeiten des Turmalins zu erklären, einer Leitungsfähigkeit der inne-

ren Substanz, welche mit der Temperatur wächst und einer Leitungsfähigkeit der Oberfläche, welche durch Steigerung der Temperatur zerstört werden kann, welche aber nach der Abkühlung des Turmalins sich allmählich wieder herstellt.

Bestätigt wird diese Auffassung durch Beobachtungen an anderen Turmalinen, welche Leitungsfähigkeit in höheren Temperaturen verrathen, dagegen bei gewöhnlicher Temperatur vollständig isoliren. Umgekehrt weisen die Erscheinungen bei anderen Turmalinen, z. B. bei dem Krystall vom Gouverneur, darauf hin, dass dieselben in höherer Temperatur isoliren, bei gewöhnlicher Temperatur dagegen leiten.

Ganz ähnlich wie der Turmalin PI verhält sich in höheren Temperaturen der Krystall M Ia. Es wird dies erläutert durch die folgende Tabelle, in welcher die Zeiten der drei ersten Selbstentladungen, die ganzen beobachteten Electricitätsmengen ϵ_{∞} und die berechneten Electricitätsmengen E mit den benützten Werthen der Abkühlungscoefficienten a zusammengestellt sind.

Tabelle 27.

T	t	Θ	1	2	3	ϵ_{∞}	E	a
170,4	16,8	153,6	2,65	2,97	3,23	18,2	33,0	0,240
149,9	15,4	134,5	2,18	2,49	2,77	16,0	32,0	0,250
129,5	18,2	111,3	1,84	2,12	2,38	15,0	28,9	0,275
109,8	17,6	92,2	0,89	1,02	1,30	18,0	22,8	0,267
89,7	17,0	72,7	0,63	0,95	1,25	15,4	16,7	0,267
70,0	17,2	52,8	0,50	0,80	1,15	11,7	12,7	0,329

Wie man sieht, nimmt die Verzögerung der ersten Entladung und damit auch die Differenz zwischen der unmittelbar beobachteten und der berechneten Electricitätsmenge mit der Temperatur sehr schnell ab; die bei höherer Temperatur vorhandene Leitungsfähigkeit des Turmalins verschwindet bei niedriger. In geringerem Grade tritt eine Verzögerung der ersten Entladung auch ein bei den Turmalinen M Ib, M III und M IV, wie sich dies aus der folgenden Zusammenstellung der Zeiten der fünf ersten Entladungen ergibt.

Tabelle 28.

	M Ib			M III			M IV		
<i>T</i>	189,9	169,5	142,2	190,0	164,5	142,2	189,5	164,1	141,6
1	0,42	0,20	0,15	0,94	0,27	0,12	0,82	0,33	0,09
2	0,65	0,40	0,30	1,32	0,53	0,27	1,20	0,63	0,25
3	0,84	0,62	0,45	1,60	0,75	0,42	1,52	0,90	0,42
4	1,00	0,80	0,60	1,83	0,95	0,55	1,77	1,16	0,59
5	1,15	0,97	0,75	2,04	1,15	0,70	2,02	1,40	0,75

Bei diesen Turmalinen ist die Verzögerung schon für Temperaturen von 160 bis 170° sehr gering und bei der Temperatur von 140° vollständig verschwunden.

Der Turmalin M II zeigte bei den beiden ersten Beobachtungsreihen nur eine kleine Verzögerung der ersten Entladung in den höchsten Temperaturen. Bei der dritten Beobachtungsreihe, welche mit dem empfindlicheren idiostatischen Electroskop angestellt worden war, ergab sich eine etwas grössere Verzögerung, wie aus der folgenden Zusammenstellung zu ersehen ist.

Tabelle 29.

<i>T</i>	1	2	3	4	5
170,0	1,02	1,20	1,33	1,47	1,59
149,8	0,50	0,67	0,81	0,94	1,07
130,0	0,19	0,31	0,41	0,51	0,62

Ganz ähnlich verhielt sich endlich noch der Turmalin vom Hörberg. Die auf denselben bezüglichen Beobachtungsdaten sind folgende.

Tabelle 30.

<i>T</i>	1	2	3	4	5
145,7	1,15	1,40	1,63	1,83	2,04
126,9	0,68	0,96	1,22	1,46	1,71
107,2	0,30	0,54	0,77	0,99	1,21

Ausser den im Vorhergehenden besprochenen Turmalinen zeigt sich eine Verzögerung der ersten Entladung noch bei den Turmalinen S und E IV, E V, E VI. Aber während bei den bisher betrachteten die Verzögerung abnimmt mit sinken-

der Temperatur, nimmt sie bei S umgekehrt mit abnehmender Temperatur zu. Die betreffenden Beobachtungsdaten sind im Folgenden zusammengestellt.

Tabelle 31.

<i>T</i>	1	2	3	4	5
167,9	0,84	1,04	1,20	1,38	1,53
148,3	1,40	1,66	1,90	2,13	2,35
128,3	2,24	2,64	3,00	3,38	3,77
105,6	3,41	4,11	4,87	5,73	6,88

Eigenthümliche Schwankungen zeigt die Verzögerung bei den Turmalinen von Elba; aus den im Folgenden mitgetheilten Beobachtungen ergibt sich, dass dieselbe mit abnehmender Temperatur im allgemeinen abnimmt; jedenfalls aber ist diese Abnahme viel geringer, als bei den Turmalinen von Mursinsk, und sie scheint bei den Turmalinen EIV und EVI schliesslich in eine Zunahme sich zu verwandeln.

Tabelle 32.

EIV					EVI					EV				
<i>T</i>	174,5	153,2	131,2	113,2	90,4	175,1	151,2	131,0	112,5	90,2	175,4	151,6	128,4	105,8
1	1,58	1,00	0,90	0,95	1,97	1,43	1,10	0,91	0,90	0,94	2,20	1,89	1,57	1,48
2	1,90	1,31	1,24	1,49	2,57	1,88	1,52	1,36	1,42	1,50	2,83	2,54	2,27	2,24
3	2,20	1,64	1,57	1,88	3,22	2,30	1,98	2,08	1,95	2,20	3,44	3,22	3,03	3,13
4	2,48	1,93	1,89	2,29	3,94	2,81	2,49	3,00	2,57	—	4,13	4,10	3,78	

Fassen wir die Ergebnisse der Untersuchungen dieses Abschnittes zusammen, so ergibt sich, dass eine merkliche Verzögerung der ersten Entladung nicht eintritt bei den Turmalinen von Brasilien, bei den rothen Turmalinen von Mursinsk, bei den Krystallen EIII, P₂, U und G. Sehr grosse, mit der Temperatur der Erhitzung abnehmende Verzögerungen besitzen die Krystalle P₁ und M Ia; geringe, mit abnehmender Temperatur verschwindende Verzögerungen weisen auf die Krystalle M Ib, M II, M III, M IV und H. Mit abnehmender Erhitzungstemperatur zunehmende Verzögerung zeigt der Krystall S. Erhebliche Verzögerungen bei höherer und niedrigerer Temperatur zeigen die Turmaline von Elba.

VII. Die electricischen Momente der Masseneinheit.

Wir denken uns einen Turmalin, welcher in der Richtung senkrecht zu seiner Axe durch zwei Geradendflächen begrenzt die Form eines Cylinders hat, dessen Mantellinien der Axe parallel sind. Bei einem solchen würde freie Electricität bei Veränderungen der Temperatur nur an den Endflächen auftreten, wenn wir annehmen, dass die electricische Erregung des Turmalins hervorgerufen werde durch eine permanente electricische Polarität der Molecüle in der Richtung der Axe. Multipliciren wir die auf der Endfläche des Turmalins bei seiner Abkühlung frei werdende Menge positiver Electricität mit seiner Länge, so erhalten wir sein electricisches Moment; dividiren wir dieses durch seine Masse, so ergibt sich das electricische Moment der Masseneinheit, das specifische electricische Moment.

Die Turmaline, welche wir bei unserer Untersuchung benützt haben, sind von sehr verschiedenem Gewichte und von sehr verschiedener Form. Die Zahlen, welche wir für die entwickelten Electricitätsmengen erhalten haben, sind aus diesem Grunde mit einander nicht vergleichbar. Nun ist in unserem Falle die Berechnung electricischer Momente und die Reduction derselben auf die Masseneinheit freilich eine ziemlich unsichere, wegen der Unregelmässigkeiten der Form und der dadurch bedingten Unsicherheit der Länge. Nichtsdestoweniger schien es nothwendig, jene Reduction so gut wie möglich durchzuführen, um eine Vergleichung der mit den verschiedenen Turmalinen erhaltenen Beobachtungsergebnisse zu ermöglichen. Bei der Bestimmung der Länge wurde im allgemeinen so verfahren, dass durch Messung einer möglichst grossen Zahl von Kanten der sechsseitigen Säulen ein mittlerer Werth der Kantenlänge gesucht wurde. Es wurde dann noch der Abstand der einander gegenüber liegenden Rhomboëderecken bestimmt und das Mittel aus diesem und aus der mittleren Kantenlänge als Länge des Turmalins eingeführt. Die so gefundenen Längen der Turmaline sind neben der Masse in den zu Anfang mitgetheilten Tabellen aufgeführt.

Bei der Reduction der Beobachtungen war noch darauf

Rücksicht zu nehmen, dass dieselben auf zwei verschiedene idiostatische Electroskope sich beziehen. Aus Beobachtungen, welche im Jahre 1887 mit demselben Electroskope mit den Turmalinen BI und MII angestellt worden waren, ergibt sich, dass alle mit dem zweiten idiostatischen Electroskop angestellten Beobachtungen mit dem Factor 0,6 zu multipliciren sind, um mit den Angaben des ersten Electroskops vergleichbar zu sein. So ergaben sich schliesslich die folgenden Formeln für die electrischen Momente der Gewichtseinheit in ihrer Abhängigkeit von der Grösse der Abkühlung.

Tabelle 33.

3 I	$0,1123 \Theta + 0,0,182 \Theta^2$	—	M Ib	$0,1138 \Theta$	—	$-0,0,61 \Theta^3$
3 III	$0,1071 \Theta + 0,0,374 \Theta^2$	—	M II	$0,0972 \Theta + 0,0,473 \Theta^2$	$-0,0,263 \Theta^3$	
3 IV	$0,0951 \Theta + 0,0,415 \Theta^2$	—	M III	$0,0675 \Theta + 0,0,901 \Theta^2$	$-0,0,439 \Theta^3$	
3 V	$0,0564 \Theta + 0,0,676 \Theta^2$	—	M IV	$0,0786 \Theta + 0,0,186 \Theta^2$	$-0,0,141 \Theta^3$	
3 VI	$0,0840 \Theta + 0,0,450 \Theta^2$	—	PI	$0,0736 \Theta$	$-2,3$	—
E III	$0,1165 \Theta - 0,0,21 \Theta^2$	—	PII	$0,1200 \Theta$	$-1,9$	—
E IV	$0,0971 \Theta - 0,0,62 \Theta^2$	—	S	$0,172 \Theta$	$-9,3$	—
E V	$0,0550 \Theta - 0,0,114 \Theta^2$	—	MR I	$0,165 \Theta$	$-1,8$	—
E VI	$0,0860 \Theta - 0,0,197 \Theta^2$	—	MR II	$0,151 \Theta$	$-4,8$	—
H	$0,1058 \Theta$	—	G	$0,128 \Theta$	$-4,1$	—
MIa	$0,0404 \Theta + 0,0,911 \Theta^2 - 0,0,452 \Theta$			$0,092 \Theta$	$-0,6$	—

Wir geben endlich noch eine Tabelle, in welcher die Turmaline geordnet sind nach der Grösse der electrischen Momente der Gewichtseinheit, welche einer Abkühlung $\Theta = 100^\circ$ entsprechen.

Tabelle 34.

MR I	B III	B IV	BI	B VI	B V	M II	U	M III	E III	M Ib
14,7	14,4	13,6	13,0	12,9	12,4	12,1	11,8	11,4	11,4	10,8

H	MR II	PII	E IV	MIa	G	M IV	S	E VI	PI	EV
10,6	10,3	10,1	9,1	8,6	8,6	8,3	7,9	6,6	5,1	4,4

Zur Erläuterung der Tabellen mögen noch einige Bemerkungen hinzugefügt werden, von welchen die erste die Turmaline PI und MIa betrifft. Die in den Tabellen benützten Werthe der electrischen Ladung sind nicht unmittelbar beobachtet, sondern in der folgenden Weise berechnet. Wir haben bemerkt, dass die Curven, welche bei diesen Tur-

malinen die electrische Ladung während der Abkühlung darstellen, einen Wendepunkt besitzen. Nun zeigt sich, dass die Curven in einigem Abstand von dem Wendepunkt der gewöhnlichen Exponentialformel entsprechen. Man verlängert nun die durch die Rechnung bestimmten Curven rückwärts bis zu dem Schnitt mit der der Axe ε ; fügt man zu den beobachteten Werthen von ε den für $t = 0$ geltenden hinzu, so erhält man diejenigen electrischen Ladungen, welche bei abwesender Leitungsfähigkeit eingetreten sein würden. In dieser Weise sind die in den Tabellen benützten Werthe gefunden. Es ist dadurch die Ausnahmestellung beseitigt, welche der Turmalin M Ia in einer im Jahre 1887 mitgetheilten Tabelle eingenommen hatte, wenngleich die Verschiedenheit zwischen den Bruchstücken M Ia und M Ib eines und desselben Krystalls noch auffällig genug bleibt. Im übrigen stimmt die Tab. 34 wohl überein mit der früheren, welche einen Theil der in der gegenwärtigen Arbeit untersuchten Turmaline enthält.

Die Abkühlung, welche damals benützt wurde, betrug im Mittel 84° ; sie war aber bei den verschiedenen Turmalinen um einige Grade verschieden, da nur auf eine einzige Temperatur erhitzt und auf die Gleichheit derselben bei den verschiedenen Turmalinen kein besonderes Gewicht gelegt worden war.

Was den Krystall vom Gouverneur anbelangt, so führten die zwei Beobachtungsreihen, welche mit demselben an gestellt worden waren, zu Resultaten, welche nicht in einer einzigen Formel vereinigt werden konnten. Es müssen Veränderungen in der Natur dieses Krystalls während der Dauer der Untersuchung angenommen werden, und zwar im Sinne einer Verminderung der Leitungsfähigkeit, welche der Krystall bei niedriger Temperatur besitzt. Höheren Erhitzungen gegenüber machen sich die Unterschiede wenig bemerklich; die für eine Temperaturdifferenz von 100° auftretende electrische Ladung ist bei beiden Reihen nahezu dieselbe, sodass in der letzten Tabelle nur ein Mittelwerth aufgenommen worden ist.

Bei dem Krystall von Sarapulsk genügt die Zahl der Beobachtungen nicht zu der Aufstellung einer Interpolations-

formel; der in der letzten Tabelle enthaltene Werth ist aus den bei benachbarten Temperaturen erhaltenen Ladungen abgeleitet.

Es erübrigt endlich noch die Frage nach dem *Werth der electrischen Momente in absolutem, electrostatischem Maasse*. Um hierfür einen Anhaltspunkt zu gewinnen, gehen wir zurück auf die absoluten Bestimmungen, welche ich im Jahre 1885 für den Turmalin BI ausgeführt habe, indem derselbe über einem Goldblattelectroskop isolirt aufgehängt sich frei abkühlte.

Die Verwerthung der Beobachtungen ist eine unsichere infolge der Störungen, welche namentlich in höheren Temperaturen eintraten. Greift man aus den verschiedenen Beobachtungsreihen eine bei einer Abkühlung von $\theta = 60,5^\circ$ angestellte, ziemlich regelmässig verlaufende heraus, so ergibt sich eine Oberflächendichtigkeit von 32 electrostatischen Einheiten (C.-G.-S.) Hiernach wird das unmittelbar beobachtete electrische Moment der Masseneinheit nahezu gleich 10 Einheiten (C.-G.-S.). Es entspricht aber dieser Werth keineswegs der ganzen während der Abkühlung des Turmalins entwickelten Electricitätsmenge; das dieser entsprechende Moment ergibt sich, wenn wir den beobachteten Werth mit $(q/a)^{1/q-a}$ multipliciren, wo q die Leitungsfähigkeit des Turmalins, a den Abkühlungscoefficienten bezeichnet. Eine genaue Bestimmung von a und q aus den vorliegenden Beobachtungen ist nicht möglich. Dem ansteigenden Theile der Curve entspricht man durch die Annahme $a = 0,19$ und $q = 0,23$. Damit ergibt sich dann für das electrische Moment der Masseneinheit, wie es bei verschwindender Leitungsfähigkeit auftreten würde, der Werth von 30 Einheiten (C.-G.-S.). Andererseits gibt unsere Interpolationsformel für dieselbe Abkühlung den Betrag des Momentes zu 7,3 unserer willkürlichen Maass-einheiten. Hiernach würden alle in den beiden letzten Tabellen enthaltene Zahlen mit dem Factor 4 zu multipliciren sein, um die electrischen Momente in electrostatischen Einheiten des C.-G.-S.-Systems zu geben.

Die electrische Dichtigkeit, welche der Turmalin MR I bei einer Abkühlung um 100° und bei isolirender Masse und Oberfläche entwickelt, kann hiernach beiläufig zu 60 Ein-

heiten (C.-G.-S.) angenommen werden. Das bedeutet eine Stärke der electricischen Ladung, welche die bei den gewöhnlichen electrostatischen Maschinen auftretende weit übertrifft; z. B. habe ich bei einer Influenzmaschine zweiter Art die grösste Dichtigkeit der auf den rotirenden Scheiben angesammelten Electricität zu 6 Einheiten (C.-G.-S.) bestimmt. Die scheinbar an der Oberfläche eines Turmalins auftretende electricische Ladung bildet aber nach der von mir entwickelten Theorie der Pyroelectricität nur einen sehr kleinen Bruchtheil seiner molecularen Electricität. Die wahren electricischen Momente, welche die Masseneinheiten der Turmaline infolge der electricischen Polarisation ihrer Molecüle besitzen, gehören ohne Zweifel einer wesentlich höheren Grössenordnung an, als die wirklich beobachteten.

Göttingen, April 1890.

**V. Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung
von Dielectricitätsconstanten unter Anwendung
des Bellati-Giltay'schen Electrodynamometers;
von Wilhelm Donle.**

(Aus dem physikalischen Institut der Universität München.)

Als Messinstrument für die Ladungen des Condensators wurde bisher bei Bestimmung von Dielectricitätsconstanten meist ein Electrometer oder ein Galvanometer verwendet, wenn man von den Methoden absieht, bei denen es sich nicht um Capacitätsmessungen handelt, sondern um die Bestimmung von anziehenden Kräften, wie bei Boltzmann¹⁾ bei Quincke's electrischer Wage²⁾ und Silow's Flüssigkeitselectrometer.³⁾ Bei dem electrometrischen Verfahren, wie es z. B. Boltzmann⁴⁾, Gordon⁵⁾, Hopkinson⁶⁾ und andere angewendet haben, wird stets die Ladung der Collectorplatte gemessen, während bei der Siemens'schen galvanometrischen Methode (cf. Siemens⁷⁾, G. Weber⁸⁾, Silow⁹⁾) beide Condensatorplatten durch einen Commutator abwechselnd geladen und durch das Galvanometer entladen werden. Zur Ladung des Condensators diene dabei stets eine hydroelectrische Kette von oft grosser Elementenzahl.¹⁰⁾ Die Wechselströme eines Inductoriums wurden wohl zum ersten male von Schiller¹¹⁾ zur Ladung des Condensators benützt und dann die Schwingungsdauer der dabei auftretenden sehr

1) Boltzmann, Pogg. Ann. 153. p. 525. 1874.

2) Quincke, Wied. Ann. 19. p. 705. 1883.

3) Silow, Pogg. Ann. 156. p. 389. 1875.

4) Boltzmann, Pogg. Ann. 151. p. 482. 1874.

5) Gordon, Phil. Trans. 1879. part I. p. 417.

6) Hopkinson, Phil. Trans. 169. p. 17. 1878 u. 172. pt. III. p. 355. 1881.

7) Siemens, Pogg. Ann. 102. p. 91. 1857.

8) G. Weber, Wied. Ann. 19. p. 726. 1883.

9) Silow, Pogg. 158. p. 306. 1876.

10) cf. Hopkinson, 2. Abhandl.

11) Schiller, Pogg. Ann. 152. p. 533 ff. u. 555. 1874.

schnellen electrischen Schwingungen gemessen. Auch Cohn und Arons¹⁾ haben jüngst mit Erfolg bei dem Silow'schen Flüssigkeitselectrometer Inductionsströme zur Ladung verwendet.

Ganz kürzlich endlich hat Winkelmann²⁾ ein einfaches Verfahren, gleichfalls unter Anwendung von Wechselströmen, mitgetheilt, das sich von allen früheren dadurch unterscheidet, dass nicht die Ladungen der Collectorplatte (Platte *Q* bei Winkelmann), sondern die Ladungen der Condensatorplatten (P_1 und P_2) zur Messung verwerthet werden.

Die Anwendung von Wechselströmen bietet den wesentlichen Vorthail, dass erstlich, wenigstens bei beträchtlicher Zahl der Stromwechsel, ein Einfluss der Rückstandsbildung auf das Resultat deshalb weniger zu befürchten ist, weil die Ladungen abwechselnd entgegengesetzte Vorzeichen haben, und dass ferner alle complicirten Commutatoren und Unterbrechungsvorrichtungen in Wegfall kommen. Freilich haben Wechselströme, wenigstens so lange man auf gewöhnliche Inductionsapparate angewiesen ist und nicht etwa einen Sinusinductor zur Verfügung hat, den Nachtheil, dass sie infolge der complicirten und häufig ungleichen Vorgänge bei der Funkenbildung am Unterbrecher und der damit wohl theilweise zusammenhängenden Unregelmässigkeiten im primären Stromkreis, oft sehr beträchtliche Intensitätsschwankungen aufweisen, und ferner, dass die Instrumente zur Beobachtung und Messung von Wechselströmen, insbesondere hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit, noch manches zu wünschen übrig lassen. Denn wenn auch das Telephon ein überaus feines Erkennungsmittel für Wechselströme abgibt, so ist es doch blos zu Nullmethoden brauchbar; dabei erfordert die Einstellung auf das Tonminimum, wie bei Winkelmann's Verfahren, sehr grosse Uebung und vor allem ruhige Arbeitsräume, um einigermaßen zuverlässige Resultate zu erzielen.

Ich habe mich daher bemüht, nicht bloss das Winkelmann'sche Verfahren noch weiter zu vereinfachen, sondern

1) Cohn u. Arons, Wied. Ann. 23. p. 13. 1888.

2) Winkelmann, Wied. Ann. 38. p. 161. 1889.

auch gleichzeitig die immer etwas missliche akustische Beobachtungsmethode in die bequemere und schärfere optische mit Spiegel und Scala umzuwandeln.

Die Methode, welche ich hiermit in Vorschlag bringen möchte, erfordert nur einen Condensator und ein empfindliches Electrodynamometer; es kommen dabei ebenfalls nur die in der Condensatorplatte influenzirten Electricitätsmengen zur Verwendung. Es wurde nämlich die einerseits zur Erde (Gasleitung) abgeleitete secundäre Rolle eines Inductionsapparates (ein du Bois-Reymond'scher Schlittenapparat) mit der einen Platte eines Kohlrausch'schen Condensators verbunden und die andere Condensatorplatte unter Zwischenschaltung des Electrodynamometers ebenfalls zur Erde abgeleitet. Es ist klar, dass jede durch einen Inductionsschoss hervorgerufene Ladung der Collectorplatte ein Zu- und wieder Abströmen einer entsprechenden Electricitätsmenge in der Erdleitung der Condensatorplatte zur Folge hat, sodass in dieser Erdleitung Wechselströme auftreten, deren mittlere Gesamtenergie durch das eingeschaltete Electrodynamometer gemessen wird. Da die der Condensatorplatte zu- und entströmenden Electricitätsmengen unter sonst gleichen Verhältnissen von dem Medium zwischen den Condensatorplatten abhängig sein werden, so muss sich nothwendig das Einführen eines Dielectricums zwischen den Condensator durch Veränderung des Ausschlags des Electrodynamometers zu erkennen geben.

Vorausgesetzt, dass die Ausschläge des Electrodynamometers in einer einfachen Beziehung zur mittleren Stromintensität der Wechselströme stehen, wie es z. B. beim Weber'schen Electrodynamometer für kleine Ausschläge nahezu der Fall ist, und ferner unter der Voraussetzung, dass die Schwingungsform der Wechselströme und die Zahl der Unterbrechungen des Inductionsapparates durch Aenderung der Condensatorcapacität nicht alterirt wird, liesse sich die Dielectricitätsconstante der eingeführten Substanz wohl mit ziemlicher Annäherung direct aus den Ausschlägen ermitteln. Denn bedeutet m den Abstand der Condensatorplatten, n die Dicke der dielectricischen Schicht, D ihre Dielectricitätsconstante, so ergibt sich, abgesehen vom Vorzeichen, die Dichtig-

keit ϱ_a der Electricität auf der Collectorplatte, wenn diese in einem bestimmten Zeitmoment zum Potential V geladen und die Condensatorplatte abgeleitet ist:

$$\varrho_a = \frac{V}{4\pi \left(m - n + \frac{n}{D}\right)} \quad .^1)$$

Die electricische Dichtigkeit ϱ_a' auf der Condensatorplatte ist dieser Grösse nahezu gleich und kann jedenfalls mit derselben Annäherung, wie obige Formel gilt, proportional ϱ_a gesetzt werden, sodass man hat:

$$\varrho_a' = c \cdot \frac{V}{4\pi \left(m - n + \frac{n}{D}\right)}.$$

Entfernt man die dielectriche Substanz, ist also zwischen den Condensatorplatten bloss Luft, so werden die electriche Dichtigkeiten unter sonst gleichen Umständen und in einem Zeitmoment, wo wieder die Collectorplatte zum Potential V geladen ist, die folgenden sein:

$$\varrho_0 = \frac{V}{4\pi m} \quad \text{und} \quad \varrho_0' = c \cdot \frac{V}{4\pi m}.$$

Auf der Oberfläche Q der Condensatorplatte sind dann in dem jeweilig gewählten Zeitmoment die Electricitätsmengen:

$$E_0' = \varrho_0' \cdot Q = c \cdot \frac{VQ}{4\pi m},$$

$$E_a' = \varrho_a' \cdot Q = c \cdot \frac{VQ}{4\pi \left(m - n + \frac{n}{D}\right)}$$

vorhanden, und diese sind es, welche durch das Electrodynamometer entladen werden. Sie sind nothwendig variabel mit der Zeit, da wegen der Verwendung von Wechselströmen zur Ladung der Collectorplatte das Potential V derselben eine periodische Function der Zeit sein muss, deren Form von der Art der Erzeugung der Wechselströme abhängig ist. Die kleinen, mit Spiegel und Scala gemessenen Ausschläge α_0' und α_a' , welche für den Condensator ohne und mit Zwischenschaltung des dielectriche Mediums erhalten werden, messen dann bekanntlich bis auf einen Proportionalitätsfactor

1) cf. Wiedemann, Lehre von der Electr. Bd. II. p. 22.

C die sogenannte mittlere Gesamtenergie der Wechselströme von der Periode T , sodass man hat:

$$\alpha_0' = C \cdot \frac{1}{T} \int_0^T (\varrho_0' \cdot Q)^2 dt = \text{Const.} \frac{Q^2}{(4\pi)^2 m^2} \cdot \frac{1}{T} \int_0^T V^2 dt,$$

$$\alpha_d' = C \cdot \frac{1}{T} \int_0^T (\varrho_d' \cdot Q)^2 dt = \text{Const.} \frac{Q^2}{(4\pi)^2 \left(m - n + \frac{n}{D}\right)^2} \cdot \frac{1}{T} \int_0^T V^2 dt.$$

Hieraus würde sich dann einfach ergeben:

$$D = \frac{n}{n - m \left(1 - \sqrt{\frac{\alpha_0'}{\alpha_d'}}\right)}.$$

Die Formel ist jedoch nur unter den oben gemachten zwei Voraussetzungen anwendbar; was zunächst die zweite Annahme anlangt, so scheint allerdings die Schwingungsdauer T des Unterbrechers am Inductorium durch Einführen des Dielectricums nicht geändert zu werden, wenigstens habe ich bei sonst regelmässigem Gang des Apparates eine Aenderung des Tones des Unterbrechers nicht wahrnehmen können. Die zweite Annahme, dass die Ausschläge des Electrodynamometers dem Quadrate der Stromstärken proportional sind, ist auch beim Weber'schen Instrument meist nur angenähert der Fall, da die Ausschläge zur Erzielung einer befriedigenden Genauigkeit thunlichst gross gemacht werden müssen. Meist ist die Abhängigkeit der Ausschläge des Electrodynamometers von der Stromstärke eine ziemlich complicirte. Dann braucht man aber nur nach Entfernung der dielectricischen Platte die eine Condensatorscheibe so lange zu verschieben, bis der Ausschlag der gleiche geworden ist, den man unter Zwischenschaltung des Dielectricums erhalten hatte. Ist dann der Abstand der Condensatorplatten nach der Verschiebung x , so ist die Capacität eines solchen Luftcondensators verkehrt proportional mit x , während die Capacität des Condensators bei einer Entfernung m der Scheiben und unter Zwischenschaltung eines Dielectricums von der Dicke n und der Dielectricitätsconstante D verkehrt proportional mit $m - n + (n/D)$ ist. Da die Capacitäten des

Condensators versuchsgemäss in beiden Fällen dieselben sind, so hat man:

$$x = m - n + \frac{n}{D} \quad \text{und hieraus} \quad D = \frac{n}{n + x - m}.$$

Diese Formel ist die gleiche, wie die von Winkelmann angewendete, wenn man bedenkt, dass dieser die Grösse der Verschiebung, hier $m - x$, misst und durch den Buchstaben x bezeichnet; es gilt deshalb auch alles über die Genauigkeit und Verwerthbarkeit der Formel bei Winkelmann gesagte für die vorstehende.

Am einfachsten verfährt man bei der Messung in der Weise, dass man für den Luftcondensator bei verschiedener Entfernung der Scheiben die Ausschläge des Electrodynamometers bestimmt und die erhaltenen Resultate in einer graphischen Darstellung vereinigt, aus welcher dann ohne weiteres die Grössen x entnommen werden können. Oder man kann auch durch zweimalige passende Aenderung des Abstandes der Scheiben beim Luftcondensator zwei Ausschläge ermitteln, welche dem früher bei Zwischenschalten des Dielectricums gefundenen sehr nahe liegen, so dass man den zu suchenden Abstand x mit sehr grosser Annäherung linear interpoliren kann.

Zu den Versuchen wurde, wie schon erwähnt, ein gewöhnlicher du Bois-Reymond'scher Schlittenapparat ohne Eisenkern verwendet, der 90,22 Unterbrechungen in der Secunde lieferte, was mit einem Stimmgabelchronographen mit Sicherheit gemessen werden konnte. Daraus folgt also, dass die Collectorplatte rund 180 paarweise entgegengesetzte Ladungen in der Secunde erfährt. Ich habe auch noch mit Erfolg versucht, Inductionsströme zweiter Ordnung zur Ladung der Collectorplatte zu verwenden, indem ich die secundäre Rolle des Inductionsapparates mit den primären Drahtenden einer zweiten Inductionsspule verband, bei welcher primärer und secundärer Draht miteinander gewickelt waren. Man erhielt auf diese Weise circa 360 paarweise entgegengesetzte Ladungen der Collectorplatte und also auch eine gleiche Zahl von Stromwechseln in der Erdleitung der Condensatorplatte. Jedoch hat die Anwendung der zweiten Inductionsrolle den Nachtheil, dass der Schlittenapparat nicht

mehr so regelmässig arbeitet und dass man beträchtlich kleinere Ausschläge erhält, wenn man nicht eine schwache Dämpfung anwendet und sich nur auf Beobachtung erster Ausschläge beschränkt. Ich habe deshalb später nur mit dem Inductionsstrom erster Ordnung gearbeitet.

Als Electrodynamometer wurde zunächst das Kohlrausch'sche mit unifilarer Aufhängung angewendet; dasselbe ist jedoch für den vorliegenden Zweck viel zu unempfindlich, und man müsste die Ladung der Collectorplatte mit einem stärkeren Inductorium vornehmen, wodurch ein zeitweises störendes Ueberschlagen von Funken auf das zwischengeschaltete Dielectricum nicht vermieden werden kann. Da jedoch die schon im Herbst vorigen Jahres angestellten Versuche mit diesem Instrument Erfolg versprachen, so wiederholte ich dieselben mit dem mittlerweile für das physikalische Institut angeschafften, äusserst empfindlichen Bellati-Giltay'schen Eisenelectrodynamometer.¹⁾

Die Untersuchungen mit diesem überaus empfindlichen, aber eben deswegen vielen störenden Einflüssen unterworfenen Instrument haben im wesentlichen zu ähnlichen Ergebnissen geführt, wie sie jüngst von Behn-Eschenburg²⁾ mitgetheilt worden sind. Häufig konnten mit dem Instrument durchaus keine übereinstimmenden Ausschläge erzielt und mussten deshalb viele Versuchsreihen verworfen werden, während ich unter günstigen Verhältnissen andererseits Versuchsreihen erhielt, die hinsichtlich ihrer Uebereinstimmung durchaus nichts zu wünschen übrig liessen. Es ist mir aber schliesslich gelungen, diese Unregelmässigkeiten, soweit es unter den obwaltenden Verhältnissen überhaupt möglich war, beträchtlich zu reduciren, und es sei deshalb gestattet, die Erfahrungen, die ich mit diesem interessanten Instrument gemacht habe, etwas ausführlicher mitzutheilen.

Ein grosser Theil der beobachteten Unregelmässigkeiten in den Ausschlägen und den Einstellungen in die Ruhelage rührte ohne Zweifel davon her, dass das Instrument wegen

1) W. Giltay, Wied. Ann. 25. p. 325. 1885.

2) Behn-Eschenburg, Untersuchungen über das Giltay'sche Eisenelectrodynamometer, Inaugdiss. Zürich; Ref. Beibl. 14. p. 61. 1890.

Mangels eines anderen geeigneteren Aufstellungsortes in einem Raume aufgestellt werden musste, der gegen eine Strasse mit lebhaftem Lastwagenverkehr zu gelegen war, wodurch häufige Aenderungen der magnetischen Richtkräfte und Erschütterungen eintreten mussten. Ich liess deshalb schliesslich auf den zum Schutze gegen Luftströmungen am Instrument angebrachten Glaszylinder einen Ring von Eisenblech von etwa 3,5 cm Höhe, 8,8 cm innerem Durchmesser und 0,4 mm Dicke aufpassen, um so eine magnetische Schirmwirkung¹⁾ zu erzielen. Obwohl dadurch die stärkeren Nullpunktsänderungen, welche durch länger andauernde Störungen in den magnetischen Richtkräften bedingt waren, beträchtlich seltener eintraten, so war doch offenbar der Blechmantel noch zu dünn, um diese Störungen gänzlich zu beseitigen; auch erwies sich der Schutzmantel den vorbeifahrenden Fuhrwerken gegenüber als nicht vollständig genügend. Durch Aufsetzen von drei weiteren Blechringen habe ich es endlich erreicht, die anfänglich fast von Tag zu Tag eintretenden Aenderungen in der Ruhelage von 30—50 Scalentheilen (Entfernung von Spiegel und Millimeterscala 2,1 m) auf höchstens 10 zu reduciren. Es dürfte sich also empfehlen, dem Instrument einen, wie Stefan²⁾ vorschlägt, etwa 2 cm dicken Ring aus weichem Eisen beizugeben, der auf den erwähnten Glasmantel aufgeschoben werden kann; ich zweifle nicht, dass dadurch die gewünschte Schutzwirkung gegen äussere magnetische Einflüsse vollständig erreicht wird.

Eine weitaus unangenehmere und schwerer zu beseitigende Quelle von Unregelmässigkeiten in den Ausschlägen des Electrodynamometers dürften die oft plötzlichen Veränderungen im Gang des Inductoriums bilden, welche gänzlich zu beseitigen wohl schwerlich gelingen wird, da die im Inductionsapparat sich abspielenden Vorgänge viel zu complicirter Natur sind, als dass man je mit Sicherheit wird angeben können, ob der Veränderlichkeit der primären Stromquelle oder dem Funkenübergang an der Unterbrechungsstelle oder den sonstigen noch zahlreich vorhandenen Factoren die

1) cf. Stefan, Wied. Ann. 17. p. 928. 1882.

2) Stefan, l. c. p. 929.

Hauptschuld an den Unregelmässigkeiten zuzuschreiben ist. Dass ein gewöhnlicher Inductionsapparat das eine mal halbe, ja ganze Stunden lang mit gleichmässigem Tone der Unterbrechungsfeder fortarbeitet, während ein anderes mal der Ton fast jede Minute wechselt, ist jedem bekannt. Dass aber bei der Empfindlichkeit des Eisenelectrodynamometers die geringste Aenderung des Tones auch eine Aenderung des Ausschlages zur Folge hatte, ist einleuchtend, und dass man infolge dessen bei Anwendung eines Inductionsapparates gewöhnlicher Form ganz dem günstigen Zufall anheimgegeben ist. Durch Anwendung eines Sinusinductors dürften aber wohl die eben erwähnten Unregelmässigkeiten grösstentheils vermieden werden; leider stand mir ein solcher nicht zur Verfügung, sodass ich über dessen Verwerthbarkeit keine Erfahrungen machen konnte.

Weitere Unregelmässigkeiten können durch die Anwendung einer ungeeigneten Dämpfung verursacht sein. Der dem Instrument zur Dämpfung beigegebene Aluminiumring gab in Wasser keine regelmässigen Einstellungen, auch war die Dämpfung durch denselben viel zu schwach. Auch Behn-Eschenburg¹⁾ erhielt mit diesem Dämpfer Unregelmässigkeiten und überzog schliesslich den Aluminiumring mit Firniss, um eine Oxydation des Aluminiums zu vermeiden. Ich habe es daher, einem Vorschlag Himstedt's²⁾ folgend, zunächst versucht, den Aluminiumring durch einen etwa 1 mm dicken, massiven Glasfaden zu ersetzen, an dessen unterem Ende ein kleines Kreisscheibchen von ca. 4 mm Durchmesser, vor der Gebläselampe breit gedrückt, angebracht war; als dämpfende Flüssigkeit wurde concentrirte Schwefelsäure verwendet. Dadurch war nicht blos die Empfindlichkeit gegen äussere, rasch vorübergehende magnetische Einwirkungen beträchtlich herabgemindert, sondern es ergaben sich bei sonst günstigen Versuchsbedingungen auch recht gleichmässige Ablenkungen. Leider wollte es mir nicht gelingen, ein noch etwas grösseres Glasscheibchen herzustellen, sodass die Ruhelage schon nach zwei bis drei Schwingungen erreicht worden

1) Behn-Eschenburg, l. c. p. 50.

2) Himstedt, Wied. Ann. 38. p. 560 u. p. 566 Anmerk. 1889.

wäre. Deshalb beschränkte ich mich zunächst auf Ablesung der ersten Ausschläge, da es bei meinen Messungen ja überhaupt nur auf die relative Grösse der Ausschläge ankam. Da nach ertheilter Ablenkung wegen der noch zu schwachen Dämpfung das Drahtbündel des Instruments jedoch erst nach etwa $\frac{3}{4}$ bis 1 Minute zur Ruhe kam und ein rasches Stillstehen wegen der allmählichen Abnahme der primären Stromquelle wünschenswerth war, so habe ich schliesslich den Glasdämpfer wieder entfernt und ein quadratisches Platinblech von etwa 6 mm Seite als Dämpfer angebracht, welches auch ganz befriedigende Resultate, und selbst bei grossen Ausschlägen nach zwei bis drei Schwingungen Einstellung ergab.

Da die Grösse der Ausschläge unter sonst gleichen Umständen auch von der mehr oder weniger energischen Dämpfung abhängig ist, und es wünschenswerth erscheint, die Empfindlichkeit des Instrumentes etwas variiren zu können, so empfiehlt es sich, das Instrument mit mehreren, leicht auswechselbaren Dämpfern, womöglich aus Glas, zu versehen.¹⁾

Ausserdem ist für den Gebrauch des Instrumentes noch zu beachten, dass es in einem möglichst gleichmässig temperirten Raume aufgestellt wird, da Temperaturwechsel²⁾ nothwendig bei der grossen Länge der Coconfäden die Richtkraft der bifilaren Aufhängung beträchtlich beeinflussen müssen. Auch dürfte in dieser Hinsicht der jeweilige Feuchtigkeitsgehalt des Versuchsraumes eine Rolle spielen; doch kann dieser Einfluss durch Anwendung concentrirter Schwefelsäure als Dämpfungsmittel wohl fast vollständig vermieden werden.

Ferner erwies es sich für die Gleichmässigkeit der Einstellungen als sehr vortheilhaft, vor Beginn der eigentlichen Messungen mehrmals längere Zeit, etwa drei- bis viermal $1\frac{1}{2}$ bis 2 Minuten lang, Wechselströme von der Stärke, wie sie schliesslich bei den Versuchen gebraucht werden, durch

1) Dabei wäre es unerlässlich, um schädliche Verbiegungen an der Nadel zu vermeiden, letztere stets durch Abschrauben des dreiarmligen Haltestückes (cf. Figur I. c.) sammt Suspension aus dem Multiplicator herauszuheben und dann von oben her wieder einzusetzen. Das erwähnte Haltestück müsste dann allerdings etwas bequemer abzuschrauben sein, als es gegenwärtig der Fall ist.

2) Behn-Eschenburg, l. c. p. 49, macht eine ähnliche Bemerkung.

das Electrodynamometer gehen zu lassen. Thut man dies nicht, so werden die anfänglichen Ruhelagen und Ausschläge sehr unregelmässig. Auch bei Behn-Eschenburg findet sich eine diesbezügliche Bemerkung¹⁾ und Giltay²⁾ verwendete wechselnde Ströme von langsam abnehmender Stärke zur Beseitigung remanenter Magnetismen des Eisendrahtbündels.

Ich zweifle nicht, dass das Giltay'sche Electrodynamometer bei Einhaltung aller dieser Vorsichtsmaassregeln wegen seiner grossen Empfindlichkeit vielfache Verwendung finden kann, um so mehr, als die nachstehenden Versuchsergebnisse darthun werden, dass man auch unter theilweise ungünstigen Versuchsbedingungen recht brauchbare Resultate zu erzielen im Stande ist.

Ich theile deshalb eine Versuchsreihe ausführlich in ihrer Reihenfolge mit, welche den Zweck hatte, die Abhängigkeit der Ausschläge des Electrodynamometers vom Abstand m der Condensatorplatten festzustellen. Der Abstand m ist in Millimetern angegeben, ebenso der Scalenausschlag; die Entfernung von Spiegel und Scala betrug stets 2,15 m. Zur Ladung der Collectorplatte wurden Inductionsströme zweiter Ordnung verwendet und wegen Anwendung des Glasscheibchens als Dämpfer nur erste Ausschläge abgelesen. Die Versuchsreihe wurde am 14. Februar a. c. gemacht. (S. Tabelle p. 318).

Wie die nachstehende Tabelle zeigt, sind Abweichungen von 2 bis 3 Proc. in den Ausschlägen nicht zu vermeiden; gegen Schluss der Messung trat auch eine beträchtliche Nullpunktsänderung ein (der eiserne Schutzmantel war damals noch nicht angebracht), die aber die Ausschläge kaum beeinflusste, da der Inductionsapparat gleichmässig fortarbeitete. Später habe ich die Versuche zur Feststellung der Abhängigkeit der Ausschläge vom Abstand der Condensatorplatten stets in der Weise ausgeführt, dass unmittelbar hintereinander die Abstände m geändert wurden, was durch passende Befestigung einer feinen Schraube am Fussstück der einen Condensatorplatte rasch und mit Sicherheit geschehen konnte.

1) Behn-Eschenburg, l. c. p. 16 u.

2) Giltay, Wied. Ann. 25. p. 330. 1885.

<i>m</i>	Ruhe- lage	Aus- schlag	<i>m</i>	Ruhe- lage	Aus- schlag	<i>m</i>	Ruhe- lage	Aus- schlag
16,0	250,0	105,8	21,0	258,2	86,2	11,0	256,0	132,6
	251,0	103,5		259,0	87,0		254,5	131,3
	251,5	105,0		258,8	87,4		254,0	132,7
	251,6	104,2		258,0	85,7		247,0	132,5
	251,6	103,6		258,0	86,7		241,6	134,3
	252,0	104,5		257,5	85,8		236,4	133,5
	252,5	105,0		256,8	86,8	6,0	230,0	169,8
	252,0	103,5	26,0	258,0	72,7		228,0	173,5
	251,2	104,0		258,0	73,3		225,5	172,7
	252,0	104,0		258,6	72,2		224,0	173,9
11,0	252,6	130,7		259,3	71,5		223,5	172,5
	253,8	131,0		258,5	72,0		222,2	172,1
	254,0	131,2		258,7	71,8		224,0	172,4
	254,0	130,1		258,0	71,0		224,0	173,6
	254,3	129,7		258,5	70,7	21,0	224,0	85,8
	258,9	132,4		259,0	73,0		225,0	86,4
	260,0	133,0		259,0	71,8		225,0	85,2
	260,6	131,9		258,0	72,5		223,5	87,7
	260,6	132,4		258,5	72,1		224,0	86,7
	260,6	133,6	16,0	257,5	103,4		224,8	85,5
21,0	261,0	131,0		257,2	104,0			
	261,6	86,1		257,0	104,0			
	259,5	86,5		257,4	103,8			
				257,0	104,4			

Es zeigte sich dabei deutlich eine Abhängigkeit der Ruhelage von der Grösse des vorhergehenden Ausschlages, ein Uebelstand, der sicher von der elastischen Nachwirkung der Aufhängefäden herrührt und sich auch bei anderen Spiegelinstrumenten mit langer Aufhängung und gleichzeitiger starker Dämpfung geltend macht, und leider nicht vermieden werden kann. Die folgende Tabelle soll das eben Gesagte illustrieren; die Versuche wurden am 20. März a. c. ausgeführt. Zur Ladung der Collectorplatte wurden in diesem Falle Inductionsströme erster Ordnung verwendet; als Dämpfer diente das oben erwähnte Platinscheibchen; wegen der nun raschen Dämpfung wurde stets die EndEinstellung abgewartet und daraus der Ausschlag berechnet. Die Entfernung der Condensatorplatten konnte mittelst Nonius bis auf 0,1 mm mit Sicherheit abgelesen werden; mittelst einer Lupe war noch die Schätzung von 0,033 mm möglich.

m	Ruhe- lage	Aus- schlag	m	Ruhe- lage	Aus- schlag	m	Ruhe- lage	Aus- schlag	m	Ruhe- lage	Aus- schlag
16,2	425,0	127,0	13,2	431,5	184,8	10,2	431,3	284,3	8,2	430,2	370,2
13,2	428,7	187,7	10,2	431,0	284,0	8,2	428,9	371,9	16,2	425,1	125,8
10,2	427,0	282,0	8,2	428,0	368,0	16,2	426,0	128,0	13,2	431,8	186,8
8,2	425,0	366,8	16,2	426,5	125,5	13,2	431,0	184,0	10,2	431,2	279,2
16,2	426,0	127,7	13,2	430,8	186,5	10,2	432,0	282,0	8,2	428,6	369,6

In ähnlicher Weise wurde fast täglich die Abhängigkeit der Ausschläge vom Abstand der Scheiben des Luftcondensators ermittelt, da die Ausschläge des Instrumentes an verschiedenen Tagen bei sonst gleichem Abstand m der Condensatorplatten wegen der unvermeidlichen Verschiedenheiten der primären Stromquelle (1 Grove'sches Element) nothwendig verschieden ausfielen.

Man erhielt so aus mindestens je vier bis fünf Ablesungen folgende Mittelwerthe aus ersten Ausschlägen bei Anwendung des gläsernen Dämpfers und Inductionsströmen zweiter Ordnung jedoch ohne eisernen Schutzring.

14. Februar 1890 || 15. Februar 1890 || 18. Februar 1890 || 20. Februar 1890

m	Aus- schlag	m	Aus- schlag	m	Aus- schlag	m	Aus- schlag
6,0	172,54	2,5	198,4	9,0	110,04	9,0	119,8
11,0	131,98	5,0	162,6	12,0	95,1	12,0	103,0
16,0	104,23	10,0	112,8	17,3	74,9	17,3	81,17
21,0	86,16	15,0	96,76				
26,0	72,05						

21. Februar 1890 || 22. Februar 1890 || 1. März 1890

m	Aus- schlag	m	Aus- schlag	m	Aus- schlag
9,0	140,46	10,10	163,9	4,0	182,8
12,0	120,3	14,15	135,0	6,0	158,48
17,3	92,87	16,10	123,3	8,0	141,0
				10,0	126,0
				12,0	114,5

Dagegen ergaben sich unter Anwendung des erwähnten einfachen Eisenblechmantels, des Platinscheibchens als Dämpfer im Mittel die in folgender Tabelle zusammengestellten Ausschläge (aus Endstellungen ermittelt); es kamen dabei Inductionsströme erster Ordnung zur Verwendung. In der dritten Columnne stehen die Producte aus den jeweiligen Ab-

ständen m der Condensatorplatten in die Quadratwurzeln aus den entsprechenden Ausschlägen α .

3. März 1890			5. März 1890			8. März 1890			10. März 1890		
m	Aus- schlag	$m \cdot \sqrt{\alpha}$	m	Aus- schlag	$m \cdot \sqrt{\alpha}$	m	Aus- schlag	$m \cdot \sqrt{\alpha}$	m	Aus- schlag	$m \cdot \sqrt{\alpha}$
8,1	329,6	146,9	7,0	281,7	117,5	8,2	266,2	133,8	5,1	348,0	95,14
10,1	223,4	151,0	9,0	205,1	128,9	11,2	177,5	149,2	6,1	270,8	100,4
13,1	155,9	163,1	11,0	157,5	138,0	14,2	129,8	161,8	7,1	218,0	104,8
			13,0	127,4	146,7				8,1	189,0	111,4

Schliesslich sollen noch die Versuchsreihen mitgetheilt werden, welche mit dem vierfachen Eisenblechmantel unter sonst gleichen Bedingungen wie vorher gefunden wurden:

18. März			20. März			21. März		
m	Aus- schlag	$m \cdot \sqrt{\alpha}$	m	Aus- schlag	$m \cdot \sqrt{\alpha}$	m	Aus- schlag	$m \cdot \sqrt{\alpha}$
6,0	377,1	116,5	8,2	369,3	157,6	6,15	370,5	118,4
8,0	255,3	127,8	10,2	282,3	171,4	8,15	262,2	132,0
10,0	184,0	135,6	13,2	185,9	180,0	10,15	202,2	144,3
12,0	130,5	137,1	16,2	126,8	182,4	12,65	141,3	150,4
22. März			24. März			26. März		
5,1	227,9	76,9	5,1	304,9	89,0	5,1	272,6	84,2
6,1	177,0	81,2	6,1	239,6	94,4	6,1	222,7	91,0
7,1	143,8	83,2	7,1	192,6	98,5	7,1	176,3	94,3
8,1	117,2	87,7	8,1	160,0	100,1	8,1	146,5	98,0

Construirt man aus den so erhaltenen Ausschlägen als Ordinaten und den jeweiligen Abständen der Condensatorplatten als Abscissen Curven, so ergeben sich für jede Gruppe, die mit ein und derselben Versuchsanordnung erhalten wurde, recht gleichmässig verlaufende Parabelcurven, sodass sich hieraus wohl der Schluss ziehen lässt, dass das Bellati-Giltay'sche Electrodynamometer zwar nicht zu absoluten, aber doch zu relativen Stromstärkemessungen recht gut verwendbar ist, bei denen es nur auf das gegenseitige Grössenverhältniss der Ausschläge ankommt. Die Curven sind sämmtlich convex gegen die Abscissenaxe; die aus ersten Ausschlägen construirten Curven der ersten Gruppe verlaufen unter mässiger Neigung gegen die Abscissenaxe, während die der zweiten und dritten Gruppe ziemlich steil ansteigen, am steilsten die der letzten Gruppe, wodurch die oben erwähnte lineare Interpolation für den Werth x gerechtfertigt erscheint,

welche bei den Bestimmungen der Dielectricitätsconstanten für Flüssigkeiten ausschliesslich verwendet wurde.

Die in den beiden letzten Gruppen von Tabellen in der Rubrik $m \cdot \sqrt{a}$ berechneten Werthe lassen erkennen, dass die einfache Formel, wie sie Giltay¹⁾ selbst entwickelt hat, für den Zusammenhang der gemessenen Ausschläge und der Stromstärke nicht gültig ist, da gemäss der Theorie des Condensators die Producte $m \cdot \sqrt{a}$ annähernd constant sein müssten. In der That ist, wie Behn-Eschenburg²⁾ ausführlich discutirt und berechnet hat, die Abhängigkeit der Ausschläge des Electrodynamometers von der mittleren Stromstärke bei Wechselströmen nicht die einfache quadratische, wie es Giltay angegeben, sondern vielmehr eine complicirtere von biquadratischer Form. Es wird daher gegebenen Falls immer das Vortheilhafteste sein, die Angaben des Electrodynamometers in einer graphischen Construction mit den beim Versuch zu bestimmenden Grössen zu vereinigen.

Schliesslich bemerke ich noch für die im Folgenden zusammengestellten Versuche mit verschiedenen dielectricischen Substanzen, dass, wie aus den Datumsangaben ersichtlich ist, fast zu jeder ein Dielectricum betreffenden Versuchsreihe am gleichen Tage auch eine Aichung des Electrodynamometers vorgenommen wurde. In den folgenden Tabellen bedeutet m wie bisher den ursprünglichen Abstand der Condensatorplatten in Millimetern, a_0 den beim Abstand m gemessenen Ausschlag des Electrodynamometers, wenn bloß Luft zwischen den Condensatorplatten sich befindet, a_d dagegen den Ausschlag bei gleichem Abstand m , wenn die dielectricische Substanz eingeführt ist. Ferner bezeichnet x den auf graphischem Weg ermittelten Abstand der Scheiben eines Luftcondensators von gleicher Capacität wie bei Einführung des Dielectricums von der Constante D . Die eingeklammerte Zahl der vorletzten Rubrik bedeutet die Zahl der Paare von Ablesungen bei jedem Versuche, sodass z. B. (10) so zu verstehen ist, dass zehn Ablesungen für den Luftcondensator und ebenso viele bei Zwischenschaltung des Dielectricums gemacht wurden. Die Ablesungen geschehen

1) Giltay, l. c. p. 332.

2) Behn-Eschenburg, l. c. p. 26 u. 42.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XL.

stets in der Reihenfolge: Luft — Diel. — Luft — Diel. — etc., was dadurch sehr leicht möglich war, dass die dielectricische Platte in einem Holzrahmen befestigt war, der in Falzen mittelst einer Schnur vertical auf- und abwärts gezogen werden konnte. Die Dicken der dielectricischen Platten sind stets Mittelwerthe aus 40—50 Dickenmessungen an verschiedenen Stellen. Die Platten waren quadratisch von 20—22 cm Seite, während der Durchmesser der Condensatorscheiben nur 15 cm betrug.

I. Spiegelglasplatte 7,663 mm dick.

m	α_0	α_d	x	D	Zahl der Ablesungen	Datum
16,4	106,8	144,0	9,82	7,076	(10)	14. Febr. 1890
16,05	115,5	156,0	9,48	7,011	(12)	
16,0	94,8	129,8	9,40	7,209	(12)	15. " "
17,0	82,3	111,0	10,47	6,764	(7)	18. " "
17,4	76,25	102,8	10,86	6,824	(20)	
17,4	81,9	109,4	10,88	6,704	(7)	20. " "
17,3	94,8	130,0	10,75	6,885	(14)	21. " "
17,0	92,6	128,0	10,50	6,589	(8)	
16,1	94,0	129,3	9,45	6,885	(18)	1. März 1890

Der Mittelwerth $D = 6,883$ fügt sich den in Winkelmann's Tabelle¹⁾ mitgetheilten und von verschiedenen Beobachtern gefundenen Werthen recht gut ein. Die im Maximum etwa 10 Proc. betragende Abweichung der Einzelwerthe ist zum Theil dadurch bedingt, wie schon Winkelmann²⁾ hervorgehoben hat, dass ein geringer Fehler von x bei grossen Dielectricitätsconstanten einen beträchtlichen Fehler des Resultates D nach sich zieht, zum Theil aber dadurch, dass die Ausschläge des Electrodynamometers bei Glas als Zwischenmittel im Condensator grössere procentische Abweichungen (3—5 Proc.) ergaben. Dasselbe gilt für die weiter unten mitzutheilenden Versuchsreihen mit Spiegelglas.

II. Paraffinplatte von 7,616 mm Dicke.

Das zwischen zwei leicht eingefetteten Spiegelglasplatten gegossene Paraffin war beim Erstarren an der Oberfläche

1) Winkelmann, l. c. p. 165.

2) Winkelmann, l. c. p. 167.

etwas uneben geworden und wurde deshalb mit einem sogenannten Zieheisen gerade geschabt, wodurch eine vollkommen glatte Oberfläche erzielt wurde; die Platte war leicht durchscheinend.

m	α_0	α_d	x	D	Zahl der Messungen	Datum
17,25	105,1	127,0	12,90	2,332	(10)	21. Febr. 1890
17,35	104,7	126,4	13,00	2,332	(10)	
17,35	122,6	145,3	13,06	2,290	(14)	22. " "
17,25	116,5	139,8	12,95	2,297	(15)	
16,10	111,1	135,3	11,80	2,297	(9)	24. " "
17,25	93,25	115,3	12,96	2,290	(5)	
16,10	122,6	148,0	11,85	2,263	(6)	3. März 1890
14,20	135,0	166,0	9,92	2,283	(10)	
13,00	108,5	177,0	8,63	2,346	(9)	5. " "
13,10	102,6	167,6	8,51	2,290	(6)	
13,00	137,5	234,6	8,61	2,361	(7)	8. " "
13,00	127,9	216,0	8,65	2,332	(7)	
Mittel				2,309		

Der Mittelwerth ¹⁾ liegt zwischen dem von Hopkinson gefundenen $D = 2,29$ und dem von Boltzmann gefundenen $D = 2,32$. Die Einstellungen des Electrodynamometers zeigten hier, wie überhaupt bei Körpern mit kleineren Dielectricitätsconstanten, viel grössere Regelmässigkeit und Abweichungen der Einzelwerthe von höchstens 3 Proc.

III. Schellackplatte von 8,103 mm Dicke.

Die Schellackplatte wurde aus gewöhnlichem dunklem Schellack zwischen zwei gut vorgewärmten Steinplatten nach Vorschrift Boltzmann's ²⁾, die sich auch da wieder bestens bewährte, gegossen. In der Nähe des einen Randes der Platte waren ein Paar Luftblasen geblieben, welche, weil die betreffenden Stellen durchscheinend waren, leicht erkannt wurden; die Blasen wurden daher aufgestossen und mit flüssigem Schellack ausgegossen. Schliesslich wurde die Platte beiderseits glatt gehobelt.

Die Platte brach schliesslich durch Unvorsichtigkeit mitten entzwei; die Bruchfläche zeigte sich ihrer ganzen Ausdehnung nach vollkommen homogen.

1) Vgl. die Zusammenstellung von Winkelmann l. c. p. 165.

2) Boltzmann, Pogg. Ann. 151, p. 497. 1874.

m	α_0	α_d	x	D	Zahl der Ablesungen	Datum
12,1	139,9	332,3	6,25	3,597	(15)	10. März 1890
14,2	131,1	269,6	8,30	3,729	(12)	12. " "
13,8	122,0	253,5	7,93	3,629	(9)	14. " "
12,65	136,2	330,0	6,74	3,695	(12)	21. " "
13,15	129,5	302,0	7,23	3,712	(10)	
Mittel				3,672		

Der gefundene Mittelwerth liegt dem von Wüllner¹⁾ bestimmten grössten Werth 3,73 am nächsten.

IV. Zwei Spiegelplatten von zusammen 4,723 mm Dicke, welche später zu einem Flüssigkeitstrog verwendet werden sollten.

m	α_0	α_d	x	D	Zahl der Ablesungen	Datum
12,0	125,0	254,5	7,88	7,833	(8)	18. März
13,2	174,9	318,7	9,09	7,705	(10)	20. "
11,5	161,5	292,2	7,40	7,581	(6)	21. "
10,55	126,5	278,5	6,42	7,965	(9)	23. "
9,50	149,5	320,0	5,42	7,346	(7)	24. "
Mittel				7,686		

Zu den vorstehend verwendeten Spiegelglasplatten wurde noch eine dritte, aus derselben Scheibe geschnittene hinzugenommen, sodass die Glasdicke insgesamt 7,018 mm betrug. Man erhielt:

m	α_0	α_d	x	D	Zahl der Ablesungen	Datum
14,30	81,7	241,0	8,18	7,815	(6)	18. März
14,0	100,1	267,8	7,89	7,729	(8)	
14,7	147,2	336,8	8,60	7,645	(5)	20. "
14,7	135,0	307,3	8,62	7,482	(5)	
15,0	126,5	292,8	8,86	7,993	(6)	
13,7	70,8	231,0	7,55	8,085	(8)	22. "
13,05	104,0	302,2	6,96	7,562	(7)	
Mittel				7,759		

Bezüglich der Einzelablesungen gilt das gleiche, was bereits unter I. gesagt wurde.

Bei allen bisher mitgetheilten Versuchen wurden die Werthe x auf graphischem Weg bestimmt, bei den nun fol-

1) cf. Wüllner, Lehrbuch der Exp.-Physik. 4. Aufl. 4.

genden Versuchen mit einigen Flüssigkeiten jedoch aus zwei dem Ausschlag α_d benachbarten, durch Verschiebung der einen Condensatorplatte erhaltenen Ausschlägen α_1 und α_2 .

Alle Ausschläge sind selbstverständlich wieder Mittelwerthe.

Die zugehörigen Entfernungen der Condensatorplatten sind resp. durch m_d , m_1 und m_2 bezeichnet.

Um bei der Berechnung der Dielectricitätsconstante D der untersuchten Flüssigkeiten von dem wegen der grossen procentischen Abweichungen etwas unsicheren Werth der Dielectricitätsconstante der zur Herstellung des Flüssigkeits-troges verwendeten Spiegelglasplatten ganz unabhängig zu sein, wurden die Ausschläge α_1 und α_2 unter Einschaltung zweier Spiegelglasplatten von zusammen 4,721 mm Dicke zwischen den Condensatorscheiben ermittelt. Diese beiden Spiegelglasplatten waren aus derselben Scheibe geschnitten, wie die zum Trog verwendeten, und ist die geringe Differenz der Dicken von 0,002 mm wohl auf Rechnung der unvermeidlichen Beobachtungsfehler bei der Dickenbestimmung zu setzen. In der That habe ich mich vorher eingehend davon überzeugt, dass die Ausschläge des Electrodynamometers bei ein und demselben Abstand der Condensatorscheiben im Mittel keine 2—3 Proc. überschreitende Unterschiede zeigten, wenn einmal der leere Trog und dann die erwähnten Scheiben eingeschaltet waren.

Es dürfte sich aus dem angeführten Grunde und wegen der möglicher Weise eintretenden stärkeren Durchbiegung der Seitenwände des Troges¹⁾ überhaupt empfehlen, Glas ganz zu vermeiden und lieber die Anordnung Wüllner's oder Quincke's für den Flüssigkeitscondensator zu treffen. Uebrigens glaube ich, hat Winkelmann der Vermehrung der Schichtdicke infolge Ausbauchung der Seitenwände des Troges doch zu viel Gewicht beigelegt, indem ich auf eine Bemerkung Boltzmann's²⁾ verweise, die wörtlich lautet: „Wenn sich nämlich selbst die grösste und kleinste Dicke der isolirenden Schicht wie 10:9 verhielte, und wenn alle

1) cf. Winkelmann, l. c. p. 169.

2) Boltzmann, Pogg. Ann. 151. p. 569. 1874.

möglichen dazwischenliegenden Dicken gleich wahrscheinlich wären, so würde sich aus der Formel (7)¹⁾, welche ich zur Berechnung verwendete, die Dielectricitätsconstante gleich 3,037 ergeben, wenn dieselbe in Wahrheit gleich 3 wäre, eine Differenz, die kaum die Grenzen der Beobachtungsfehler überschreitet.“

Es wurden folgende Dielectricitätsconstanten für Flüssigkeiten gefunden bei einer Schichtdicke von 7,658 mm:

V. Schwefeläther (spec. Gew. 0,7268 bei 14,8° C.)

m_d	m_1	m_2	α_d	α_1	α_2	x	D	Zahl der Ableesungen	Datum
17,0	11,5	12,0	329,94	334,06	305,28	11,572	3,434	(7)	8. April
			416,13	422,67	395,0	11,618	3,365	(7)	
			442,80	446,10	395,65	11,533	3,495	(6)	
			Mittel				3,431		
18,0	12,0	12,5	380,3	388,0	353,93	12,113	4,324	(8)	9. April
19,0	13,0	13,5	343,86	349,9	318,75	13,097	4,364	(8)	
17,0	11,0	11,5	299,72	305,73	262,73	11,0698	4,432	(9)	
			Mittel				4,373		

Der am 8. April gefundene Werth 3,431 stimmt mit dem Werth Quincke's 3,364, der ebenfalls aus Capacitätsmessungen gefunden ist, in befriedigender Weise überein; dagegen überraschte mich der beträchtlich verschiedene Werth 4,373, der Tags darauf mit dem gleichen Aether erhalten wurde, obwohl die Temperaturen beide male nur sehr wenig verschieden waren: 14,3° und 14,6° C. Allerdings hat auch Quincke²⁾ gerade beim Aether sehr grosse Unterschiede der Dielectricitätsconstanten gefunden; während derselbe nämlich für eine von Kahlbaum bezogene Sorte Aether aus Capacitätsmessungen den oben angegebenen Werth erhalten hatte, ergaben die Bestimmungen mit der electrischen Waage für denselben Aether den Werth 4,851. Die Ursache für den gefundenen grossen Unterschied mag wohl auch in meinem Fall die von Quincke angegebene gewesen sein, nämlich dass sich infolge rascher Verdampfung und dadurch

1) Nämlich:

$$K = \frac{Q}{4\pi \left(m - n + \frac{n}{D} \right)}.$$

2) Quincke, l. c. p. 714.

bedingter Temperaturabnahme Wasser aus der Atmosphäre auf der Oberfläche der Flüssigkeit condensirte, wodurch der Werth von D wachsen muss. Leider hatte ich es damals versäumt, den Flüssigkeitstrog durch einen Deckel zu schliessen und das specifische Gewicht des Aethers nach der zweiten Versuchsreihe zu bestimmen.

Bei der nachfolgenden Versuchsreihe für Benzol war der Flüssigkeitstrog mit einem Deckel bedeckt, wodurch die Verdampfung beträchtlich verlangsamt wurde; es zeigten sich also auch keine so grossen Unterschiede bei den an verschiedenen Tagen gemachten Versuchen.

VI. Benzol aus Petroleum
(spec. Gew. 0,698 bei 16,2°).

m_d	m_1	m_2	α_d	α_1	α_2	x	D	Zahl der Ablesungen	Datum
17,0	13,0	13,5	234,7	252,88	219,38	13,271	1,949	(7)	9. April
18,0	14,0	14,5	289,0	307,93	279,67	14,335	1,918	(7)	
17,0	13,0	13,5	337,23	354,5	320,43	13,252	1,959	(6)	
17,0	13,0	13,5	333,11	356,18	319,08	13,311	1,929	(7)	10. "
18,0	14,0	14,5	354,24	366,75	330,48	14,1725	1,999	(8)	
17,0	13,0	13,5	217,46	228,75	210,32	13,306	1,932	(5)	
Mittel							1,948		

Quincke¹⁾ hat für drei verschiedene Sorten von Benzol aus Capacitätsmessungen die Werthe 1,775, 1,928, 2,050 gefunden, Silow²⁾ nach seiner Methode 2,198, Gustav Weber³⁾ nach der Methode von Siemens bezw. 1,766 und 2,207, Winkelmann⁴⁾ 2,43. Die Temperatur betrug am 9. April im Mittel 13,3°, bei den Versuchen am 10. April 14,4° C.

Schliesslich möge noch folgende Versuchsreihe mit Aethylalkohol zeigen, dass auch mein Verfahren sehr grosse Werthe für die Dielectricitätsconstanten für diese Flüssigkeit liefert, wenn die Genauigkeit der zur Berechnung verwendeten Formel aus den mehrfach citirten, von Winkelmann ausführlich discutirten Gründen auch viel zu wünschen übrig lässt.

1) G. Quincke, Wied. Ann. 19. p. 725. 1883.

2) Silow, Pogg. Ann. 158. p. 311. 1876.

3) G. Weber, Wied. Ann. 19. p. 728. 1883.

4) Winkelmann, l. c. p. 171.

VII. Alkohol (spec. Gew. 0,811 bei 15,2° C.).

m_d	m_1	m_2	α_d	α_1	α_2	x	D	Zahl der Ablesungen	Datum
18,0	10,0	11,0	325,71	380,18	299,03	10,671	22,75	(8)	10. April
18,0	10,5	11,0	317,67	328,90	297,5	10,679	22,72	(7)	
19,0	11,5	12,0	262,87	270,7	233,23	11,605	29,12	(9)	
18,0	10,5	11,0	297,78	306,57	282,33	10,681	22,59	(9)	
Mittel							24,29		

Die Temperatur des Alkohols war 13,6° C.

Das gefundene Resultat 24,29 zeigt sonach mit den von Cohn und Arons und Winkelmann (l. c.) gefundenen Werthen 26,5 und 27,4 eine so genügende Uebereinstimmung, als man bei der Grösse dieser Dielectricitätsconstanten überhaupt erwarten kann.

Die angeführten Versuchsergebnisse mögen vorläufig genügen, um die Brauchbarkeit des von mir angewendeten Verfahrens darzuthun. Ob es auch möglich ist, die zur Ladung der Collectorplatte dienenden Wechselströme direct zur Messung zu verwenden, wobei vielleicht ein weniger empfindliches Electrodynamometer gebraucht werden kann, sowie die Messungen auf eine neue Gattung von Körpern auszudehnen, muss späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Schliesslich möchte ich nicht unerwähnt lassen, dass die Ermittlung des Werthes x aus den drei Ausschlägen α_d α_1 α_2 , wie es bei den zuletzt mitgetheilten Versuchen geschah, nicht bloss bequemer und rascher, sondern vielleicht auch genauer ist, als die Bestimmung von x auf dem viel umständlicheren graphischen Wege, zumal es durch passende Aenderung des ladenden Inductionsstromes leicht möglich ist, ein sehr rasches Anwachsen der Ausschläge des Electrodynamometers bei nur geringer Aenderung der Entfernung der Condensator-scheiben zu erzielen.

München, im April 1890.

*VI. Ueber den electrischen Rückstand;
von H. Muraoka.*

Die Maxwell'sche Theorie¹⁾, nach welcher in einem homogenen Dielectricum kein Rückstand auftritt, ist durch Rowland und Nicols²⁾ für Kalkspath, durch Hertz³⁾ für Benzin und durch Arons⁴⁾ für Paraffin bewahrheitet. Letzterer führte den von Dieterici⁵⁾ beobachteten Rückstand in Paraffin auf Verunreinigung durch das beim Giessen der Paraffinplatte verwendete Oel zurück. Die Berechnung des Rückstandes eines solchen verunreinigten oder inhomogenen Dielectricums ist im allgemeinen nicht möglich. Für den einfachsten Fall paralleler Schichtung verschiedener Dielectrica, die in sich homogen sind, hat Maxwell die Berechnung ausgeführt und fand, dass eine solche Schichtung einen Rückstand geben muss, wofern mindestens eine Schicht nicht vollständig isolirend ist. Dieser Fall ist auch experimentell leicht auszuführen und es ist mir gelungen, nachzuweisen, dass in der That zwei Dielectrica, deren jedes einzeln keinen Rückstand gibt, durch Schichtung rückstandbildend werden.

Die Untersuchungsmethode war im wesentlichen die von Dieterici angewandte. Der zu untersuchende Condensator wurde eine gemessene Zeit lang geladen, darauf sehr kurz entladen und die Rückstandsbildung beobachtet. *A*, *B*, *C* und *D* (siehe die Figur) sind vier Quecksilbernäpfchen auf einer Paraffinplatte; *A* und *B* sind stets metallisch verbunden, *B* führt zum Electrometer γ , *C* zum Condensator *G*, *D* zur Erde und *C* konnte mittelst eines Stäbchens *E* mit der Ladungskette in Verbindung gesetzt werden. Zunächst war das Electrometer durch die Verbindung von *B* und *D*

1) Maxwell, Treat. on Electr. and Magn. § 328—330.

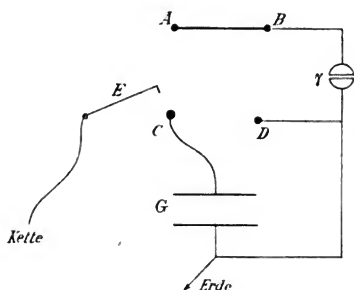
2) Rowland und Nicols, Phil. Mag. (5) 11. p. 414. 1881.

3) Hertz, Wied. Ann. 20. p. 279. 1883.

4) Arons, Wied. Ann. 35. p. 291. 1888.

5) Dieterici, Wied. Ann. 25. p. 545. 1885.

zur Erde abgeleitet. Um den Condensator zu laden, wurde das Hükchen *E* herausgenommen und nach gemessener Zeit die Verbindung *CE* unterbrochen; darauf wurde *AC* geschlossen, dann *BD* unterbrochen, sodass nun die Rückstands- bildung beobachtet werden konnte. Dieser Vorgang wurde durch einen eigens dazu construirten Commutator



schnell und bequem bewerkstelligt. Zwei Kupferbügel *ac* und *bd*, welche in der Mitte durch eine Sie- gellackstange festge- halten wurden und nach den Seiten *a* und *b* Uebergewicht hatten, passten zu den entsprechend be- zeichneten Näpfchen *A*, *C*, *B* und *D*, und

konnten bald nach der Seite *CD*, bald nach *AB* umgelegt werden. Durch einen geeigneten Mechanismus und passende Wahl der Schenkellänge (die Schenkel *a* und *d* kürzer als *b* und *c*) erreichte ich, dass erstens vor und bei der Ladung *B* mit *D*, dann bei der Entladung ausserdem *C* mit *A*, end- lich bei der Rückstands- bildung *C* mit *A* allein in Verbin- dung standen. Zur Ladung benutzte ich 66 Beetz'sche Trockenelemente; das Electrometer war das Kirchhoff'sche, dessen Nadel mit einer Zambonisäule geladen wurde. Die Empfindlichkeit war für ein Trockenelement etwa 56 Scalentheile. Die Capacität des Electrometers blieb merklich constant bei verschiedenen Ausschlägen und zwar betrug sie etwa 0,41 des angewandten Luftcondensators. Als Condensator bediente ich mich eines cylinderförmigen vergoldeten Gefässes von 20 cm Durchmesser und 4,5 cm Höhe und einer kreisförmigen, ebenfalls vergoldeten Platte von 15 cm Durch- messer, welche durch drei kleine, parallel zur Axe geschlif- fene Quarzplatten von 0,92 mm Dicke von dem Gefässboden getrennt wurde. Die Quarzplatten isolirten gut, sodass der Ver- lust in der Minute nur 0,43—0,53 Proc. des Ausschlags betrug.

Zunächst untersuchte ich Paraffin und fand das Arons'sche Resultat bestätigt. Auch Paraffinöl, Petroleum, Ricinusöl, Terpentinöl und Xylol (bezogen von Kahlbaum) zeigten bei sorgfältiger Behandlung keine Rückstände. Um dieses Resultat zu erzielen, mussten die Flüssigkeiten zweimal filtrirt und der Condensator jedesmal erst mit Kalilauge, dann mit destillirtem Wasser ausgekocht werden. Ich schichtete nun je zwei der obigen sieben Dielectrica (fünf Flüssigkeiten, Paraffin und Luft) und fand mit einigen Ausnahmen beträchtliche Rückstände, sodass bei vielen Combinationen die Scalen weit aus dem Gesichtsfelde hinausgingen. Ausnahmen machten die Schichtungen zweier sehr gut isolirender Dielectrica, wie dies die Theorie verlangt und wie es Arons schon bei Paraffin und Luft gefunden hatte. Zweitens gaben zwei mischbare Flüssigkeiten, wie Petroleum und Terpentinöl, Petroleum und Xylol keine Rückstände. Das Rückstandspotential ist von dem Verhältnisse der Dicken der beiden Schichten abhängig und zwar ist es nach der Theorie¹⁾ für den Fall, dass eine der beiden Schichten vollständig isolirt, um so grösser, je dünner diese im Verhältniss zu der anderen ist. Dieses Resultat konnte ich bei der Combination der verschiedenen Flüssigkeiten mit Luft gut bestätigen. Interessant war die Erscheinung, welche ein Paraffin-Xylol-Condensator zeigte. Xylol löst Paraffin; am Anfang, als die Paraffinschicht von Xylol noch wenig gelöst war, gab der Condensator einen beträchtlichen Rückstand, allmählich löste sich das Paraffin mehr und mehr auf, der Rückstand wurde immer geringer, bis er ganz verschwand, als die Lösung umgerührt wurde. Dieselbe Erscheinung liess sich auch bei der Combination Paraffin und Terpentinöl beobachten. Wenn also Maxwell bemerkt, dass im allgemeinen electrische Absorption und electrischer Rückstand überall da zu erwarten seien, wo man es mit einem Dielectricum zu thun hat, das aus selbst mikroskopisch kleinen Theilchen verschiedener Substanzen zusammengesetzt ist, so darf diese Zusammensetzung doch nicht molecular sein, wie es bei der Lösung der Fall sein wird.

Phys. Inst. der Univ. Berlin, März 1890.

1) Vgl. Arons, l. c. p. 310.

**VII. Untersuchung einer Fehlerquelle bei der
lichtelectrischen Erregung;
von Wilhelm Hallwachs.**

Bei den ersten Versuchen zum Nachweis der lichtelectrischen Erregung¹⁾ war ich genöthigt, um einwandfreie Resultate zu erhalten, die Versuchsbedingungen sehr vorsichtig zu wählen. Die zu bestrahlende Metallplatte musste in einer abgeleiteten Hülle aufgehängt und die Oeffnung der letzteren, durch welche die Lichtstrahlen eindringen, mit Drahtnetz und Gypsplatte geschlossen werden. Da das Endpotential der lichtelectrischen Erregung, weil es sich an einen bestimmten Werth der electricischen Dichte auf der bestrahlten Platte knüpft, von der Grösse der Hülle abhängig ist, mit ihrer Vergrösserung zunimmt, die Anwendung grosser Hüllen aber Unbequemlichkeiten mit sich bringt, ausserdem auch durch das Drahtnetz und die Gypsplatte Licht weggenommen wird, versuchte ich, ob man nicht ohne Hüllen arbeiten könne. Dabei zeigte sich anfangs ein im wesentlichen übereinstimmender Verlauf der Versuche mit den früher unter Anwendung einer Hülle angestellten. Erst als die Apparate einmal in einem anderen Raume aufgestellt wurden, trat allmählich eine bedeutende Fehlerquelle hervor, auf welche ich im Nachstehenden hinweisen möchte.

Die Herren Elster und Geitel haben vor kurzem gefunden²⁾, dass die lichtelectrischen Erscheinungen bei amalgamirtem Zinkblech bereits unter Anwendung von Sonnenlicht sehr kräftig erhalten werden. Um zu sehen, ob vielleicht die lichtelectrische Erregung bei amalgamirtem Zinkblech unter Anwendung von electricischem Licht noch bedeutender sei, stellte ich einige Versuche an.

Dabei traf das von den Kohlen der Bogenlampe, deren positive eine 2 bis 3 mm dicke Zinnseele besass, kommende Licht in 70 cm Entfernung auf ein mittelst Schellack isolirtes, amalgamirtes Zinkblech. Von diesem führte ein Draht zu einem Hankel'schen Electrometer, dessen Empfindlichkeit

1) W. Hallwachs, Gött. Nachr. 1888. Mai 5, auch Wied. Ann. **34**. p. 731. 1888 u. Phil. Mag. (5) **26**. p. 78. 1888.

2) Elster u. Geitel, Wied. Ann. **38**. p. 40. 1889.

durch Veränderung des Abstandes der Electrometerplättchen oder der Ladungsbatterie in weiten Grenzen geändert werden konnte, sodass sich Potentiale von 1 bis 200 Volt messen liessen. Bei der Bestrahlung erfuhr nun das Zinkblech ausserordentlich grosse, 100 Volt und mehr erreichende Potentialerhöhungen.

Umgab man die Lampe mit zur Erde abgeleiteten Drahtnetzen, um eine etwaige Influenzwirkung derselben auszuschliessen, so ergaben sich nur unerheblich geringere Potentialerhöhungen. Einer Influenz durch die Lampe konnte also die Zunahme des Potentials nicht verdankt werden. Da die letztere, trotzdem die Versuchsanordnung unverändert blieb, plötzlich aussetzte, aber wieder auftrat, als dem Amalgamiren des Zinkbleches besondere Sorgfalt gewidmet, namentlich durch fleissiges Abreiben jede Spur zurückgebliebener Säure möglichst vollständig entfernt worden war: so befestigte sich die Anschauung, dass man es mit einer besonderen Erregungsfähigkeit des amalgamirten Zinks zu thun habe. Die Auffindung der wahren Ursache der Erscheinung erlitt dadurch eine Verzögerung, bis sich schliesslich auch unter Anwendung von blankem, nicht amalgamirtem Zinkblech, von Kupfer- und Messingblech bei der Beleuchtung Potentialerhöhungen von der angegebenen Grössenordnung ergaben.

Gelangte die Potentialerhöhung mehrere mal hintereinander, nachdem zuvor immer zur Erde abgeleitet worden war, zur Beobachtung, so wuchs ihr Werth von Versuch zu Versuch, um schliesslich eine für alle Fälle nicht ganz gleiche Grenze zu erreichen. Der höchste beobachtete Werth betrug 140 Volt. In der folgenden Tabelle ist der Verlauf einer solchen Reihe unmittelbar aneinander anschliessender Versuche zusammengestellt.

Belichtungsdauer in Sekunden		10	20	30	60	90	120	180	240	300
Potential- erhöhung in Volt	Versuch I	13	17	22	33	—	32	—	—	—
	" II	14	23	30	36	40	44	46	—	—
	" III	18	30	36	45	46	46	51	—	—
	" IV ¹⁾	11	17	27	44	55	58	65	74	73
	" V	16	27	35	56	67	73	83	88	92
	" IV	16	33	43	64	77	86	95	97	94

1) Zwischen dem dritten und vierten Versuch verlöschte kurze Zeit das Licht.

Ein Verlauf der Erscheinung, wie ihn die Tabelle zeigt, konnte durch die Lampenproducte u. A. bedingt sein. Die allerersten Versuche, bei denen die grossen Potentialänderungen noch nicht eingetreten waren, hatten bei offenen, die späteren im Winter bei geschlossenen Fenstern stattgefunden, der Grösse des Beobachtungsraumes wegen hatte man jedoch auch im letzteren Falle keinen Einfluss der Lampenproducte befürchtet.

Um über das Vorhandensein derselben zu entscheiden, wurde in zwei nebeneinanderliegenden kleinen Zimmern je eine Bogenlampe aufgestellt. Im Zimmer *A*, in welchem auch das Electrometer stand, brannte die Lampe immer nur so lange, als gerade zur Ausführung eines Versuches nöthig war, während die Lampe in *B* bereits einige Zeit vor den Beobachtungen in Betrieb kam, damit sich dieser Raum mit Lampenproducten erfüllen konnte. Ein und dasselbe amalgamirte Zinkblech wurde dann abwechselnd in *A* und *B* auf seine Potentialerhöhung bei der Belichtung untersucht. Dabei ergaben sich z. B. nachstehende Potentialerhöhungen in direct aufeinander folgenden Versuchen:

Zimmer	Potentialerhöhung in <i>n</i> Minuten in Volt		
	<i>n</i> = 0,5	1,0	1,5
<i>B</i>	31,5	50	60
<i>A</i>	9	11,5	12
<i>B</i>	18	33	42
"	22	35	45
"	30	44	47
<i>B</i>	29	52	73
<i>A</i>	14	19	20
<i>B</i>	36	52	62

Aus diesen Versuchen folgt, dass die hohen Erregungen durch die Lampenproducte bedingt werden. Da solche auch in *A* während der Versuchsdauer entwickelt werden, so erklären sich die immer noch erheblichen Potentialerhöhungen in *A*.

Die Wirksamkeit der Lampenproducte könnte in erster Linie bedingt sein durch eine electrische Ladung derselben, ausserdem könnte u. a. das gebildete Ozon und das Vorhandensein von feinen Partikelchen, mit welchen die Lam-

penproducte den Raum erfüllen, zur Verstärkung der Erscheinung beitragen.

Dass die letzteren beiden Umstände keinen merklichen Einfluss hatten, liess sich durch Versuche feststellen. Wurde das zu belichtende Blech in einem Raum aufgestellt, in welchen Lampenproducte nicht eindringen konnten und die übrigens sehr kleine Erregung beobachtet, wenn derselbe einmal von Ozon frei, das andre mal mit Hülfe eines Ozonapparates mit Ozon erfüllt war, so ergab sich kein Unterschied. Dies geschah ebensowenig, wenn der Raum mit Magnesiumrauch erfüllt und die dann bei der Belichtung eintretende Erregung mit derjenigen nach erfolgter Auslüftung verglichen wurde.

War die Wirkung auf electricische Ladungen der von der Lampe ausgehenden Partikelchen zurückzuführen, so müssten diese Ladungen positiv sein und die Theilchen konnten dann sowohl im Anprallen an die Platte ihre Electricität an diese abgeben als auch durch Influenz die grossen Potentialerhöhungen hervorrufen. Infolge einer Influenz musste die Platte dann, wenn sie zu Anfang des Versuchs zur Erde abgeleitet wurde, eine negative Ladung erhalten, deren Weggang infolge der Belichtung die Potentialerhöhung hervorbrachte.

Dass eine directe Uebertragung von Electricität der Theilchen an die Platte nicht merklich in Betracht kommt, dieselben vielmehr durch Influenz wirken, ergab sich aus folgendem Versuch. Das Electrometer und ein an sehr gut isolirendem Schellackhalter befestigtes Zinkblech wurden zunächst beide in dem von Lampenproducten freien Zimmer *A* zur Erde abgeleitet, dann beide isolirt. Darauf verbrachte man das Blech isolirt in das mit Lampenproducten erfüllte Zimmer *B* und liess es einige Zeit, etwa so lange, wie ein Erregungsversuch früher im allgemeinen gedauert hatte, daselbst stehen. Nach dem Zurückbringen nach *A* gelangte das Blech dann in Verbindung mit dem isolirten Electrometer. Dieses zeigte dabei nur eine kleine Ablenkung, welche einer in *B* erhaltenen Ladung auf etwa +3 Volt entsprach. Da die früher beobachteten grossen Potentialerhöhungen bis auf 50 und 100 Volt anstiegen, so konnten dieselben also der directen Uebertragung einer positiv electricischen Ladung

der von der Lampe ausgehenden Theilchen nicht verdankt werden.

Trat dann aber in einem zweiten, dem vorigen im übrigen gleichen Versuch das Zinkblech während seines Aufenthaltes in *B* einen Moment mit der Erdleitung in Verbindung, so lud es sich dabei, wie sich nach seiner späteren Verbindung mit dem Electrometer ergab, auf ein negatives, 50 Volt übersteigendes Potential. Daraus ergibt sich, dass die beobachteten grossen Potentialerhöhungen veranlasst sind durch Influenz positiver Ladungen der von der Lampe weggehenden Theilchen. Diese Potentialerhöhungen werden also nicht einer Erregung von positiver Electricität, sondern einem durch die Bestrahlung hervorgerufenen Weggang von negativer Electricität verdankt.

Es war nicht ausgeschlossen, dass der besprochene Vorgang auch beim Grundversuch der lichtelectrischen Erregung¹⁾ einen Einfluss gehabt haben konnte, wenn dessen Anordnung auch in Hinsicht auf etwaige äussere Influenzwirkungen möglichst vorsichtig getroffen war. Um dies fest zustellen, wurde der Grundversuch in einer Form wiederholt, bei welcher ein Einfluss der erwähnten Fehlerquelle zu messen gewesen wäre. Dabei ergab sich, dass, während die Electricitätserregung selbst deutlich messbar war, ein Einfluss der Electricität der Lampenproducte unterhalb der Grenze der Wahrnehmbarkeit blieb.

Diese Versuche erhielten folgende Anordnung. Die Strahlen der Lampe, welche im Freien stand, traten durch eine mit Gyps geschlossene Oeffnung von 10 cm Durchmesser in einer nach innen führenden Thür in das Beobachtungszimmer. Nach dem Durchgang durch eine 10 cm weite, mit Drahtnetz überdeckte Oeffnung in einem grossen Zinkgehäuse fielen sie 70 cm von der Lampe entfernt auf die im Innern des Gehäuses hängende, gut abgeschmirgelte Zinkplatte. Letztere war von der Hülle isolirt, konnte aber mit dieser, ohne dieselbe irgendwie zu öffnen, leitend verbunden und durch ihre Vermittelung zur Erde abgeleitet werden. Das zur Messung der Potentialänderungen dienende Hankel'sche

1) W. Hallwachs, l. c.

Electrometer stand in einem Nebenzimmer, wohin auch die grosse Hülle mit dem darin befindlichen Zinkblech bei den Potentialmessungen verbracht wurde.

Den Anfang des Versuchs bildete eine Prüfung der Isolirungen, welche sich als sehr gut erwiesen. Die beim Electrometer aufgestellte Hülle trat dann ebenso wie das in ihr hängende Blech und das Electrometer einen Augenblick in leitende Verbindung mit der Erdleitung und erhielt darauf ihren Platz im anderen Zimmer vor der gerade vorher in Betrieb gesetzten Lampe, deren Strahlen jetzt ausser der Gyps- auch noch eine Glimmerplatte durchlaufen mussten. Hülle und Blech wurden während der etwa zwei Minuten dauernden Bestrahlung mit der Erdleitung in Verbindung gesetzt, sodass eine noch etwa vorhandene Influenzwirkung der Lampenproducte auf die Platte dieser hätte eine Ladung ertheilen müssen. Nach erfolgter Isolirung aller Theile kam die Hülle wieder vor das inzwischen isolirt gebliebene Electrometer zu stehen und trat daselbst mit der Erdleitung in Verbindung, während ein vom Electrometer kommender Draht nach Oeffnung eines kleinen Schiebers in der Wand der Hülle mit der Zinkplatte zur Berührung gelangte. Dabei liess sich eine Ablenkung des Electrometers nicht wahrnehmen, also war eine merkbare Influenzwirkung nicht mehr im Spiel.

Gleich darauf wiederholte man den ganzen Versuch mit der Abänderung, dass die erwähnte Glimmerplatte entfernt wurde und das Zinkblech während der Bestrahlung isolirt blieb. Es ergab sich jetzt eine Potentialerhöhung von 1,1 bis 1,4 Volt, ähnlich wie in früheren Versuchen. Eine merkliche Mitwirkung der besprochenen Fehlerquelle bei dem Grundversuch der lichtelectrischen Erregung ist also ausgeschlossen.

Phys. Inst. Strassburg, den 30. April 1890.

VIII. *Bemerkungen zu einem Prioritätsanspruch des Hrn. Righi; von Wilhelm Hallwachs.*

In einer zusammenfassenden Abhandlung seiner Arbeiten über die lichtelectrischen Erscheinungen bespricht Hr. Righi¹⁾ zwei Abhandlungen von mir²⁾ über denselben Gegenstand, wobei einige Missverständnisse, vielleicht infolge einer nicht ganz vollständigen Kenntniss der Bedeutung einiger deutscher Worte vorkommen. Ich würde darauf kein Gewicht legen, wenn nicht Hr. Righi dabei die Priorität für die Auffindung der Electricitätserregung durch Licht für sich in Anspruch nähme.

Bei der Besprechung meiner erwähnten Arbeit (II) wird dieselbe als „Phil. Mag. July“ citirt³⁾, wobei Hr. Righi aber die am Ende auch des englischen Abdruckes stehende Bemerkung: „Göttinger Nachrichten Mai,“ hinzuzufügen übersehen hat, doch findet sich in einer seiner früheren Mittheilungen⁴⁾ die richtige Angabe des Datums, dessen Feststellung für seinen Prioritätsanspruch nicht ohne Belang ist.

Hr. Righi gibt dann über meine Arbeit an, es werde gezeigt, dass sich ein entladenes Metall bei der Beleuchtung positiv electrisch lade. Diese Thatsache von augenscheinlich sehr grosser Wichtigkeit sei von Hrn. Hallwachs in seiner ersten Arbeit (I) als wahrscheinlich betrachtet, aber von ihm selbst (Righi) in seiner ersten Mittheilung,⁵⁾ welche sehr viel

1) Righi, Mem. di Bologna (4) 9. p. 369—409. 11. Nov. 1888, im Folgenden citirt durch (C); auch abgedruckt im Nuovo Cimento (3) 24. p. 256. 1888; 25. p. 11 u. 123. 1889.

2) W. Hallwachs, Ueber den Einfluss des Lichtes auf electrostatisch geladene Körper. Wied. Ann. 33. p. 301. erschienen 26. I. 1888, im Folgenden citirt als „(I)“. Derselbe, Ueber die Electrisirung von Metallplatten durch Bestrahlung mit electrischem Licht, Gött. Nachr. 5. Mai 1888, citirt als „(II)“. Auch Wied. Ann. 34. p. 371. 1888 und Phil. Mag. [5.] 26. p. 78. 1888.

3) Righi, (C) p. 376; Nuov. Cim. I. c. p. 16.

4) Righi, Rend. Ac. dei Lincei 1. Juli 1888, citirt als „(B)“.

5) Righi, Rend. Ac. dei Lincei 4. März 1888, citirt als (A).

früher wie meine zweite Arbeit (II) erschienen sei, als sicher erwiesen worden.¹⁾ Dass der Prioritätsanspruch des Hrn. Righi in Bezug auf den sichern Nachweis der Electricitätserregung durch Licht, der auch an anderen Orten wiederholt wird, unbegründet ist, möchte ich im Folgenden zeigen.

In meiner Arbeit (I), erschienen am 26. Januar 1888, bemerkte ich über den in derselben nachgewiesenen Electricitätsverlust durch Licht (p. 311): „Da unsere Erscheinung durch einen Vorgang an der Oberfläche der Platten bedingt wird und die Wirkung auf positive und negative Electricität verschieden ist, scheint mir bis jetzt von den näher liegenden Annahmen zur Erklärung derselben die am wahrscheinlichsten, dass vielleicht an der Oberfläche auf irgendwelche Art eine Scheidung der Electricitäten eintrete. In dieser Richtung unternommene Versuche haben zwar ein die Annahme bestätigendes Resultat geliefert, ihre Anzahl ist aber noch zu gering, und die Versuchsbedingungen sind noch nicht genügend gewechselt worden, um einen endgültigen Schluss zu gestatten. Ich verspare mir daher ihre Veröffentlichung auf eine spätere Gelegenheit.“ Diese Bemerkung besagt, dass ich darauf ausging, zu untersuchen, ob infolge der Belichtung neue Electricität erregt werde, und dass eine Anzahl Versuche diese Annahme bis dahin bestätigt hatte. Die vorsichtige Fassung der angeführten Stelle zeigt zugleich, dass ich über eine neue Erscheinung nicht eher etwas ganz Bestimmtes aussagen wollte, als diese einwandfrei feststand. Das Ziel, eine durch Belichtung etwa bewirkte Scheidung der Electricitäten nachzuweisen, forderte von vornherein den Ausschluss aller Versuchsanordnungen, welche zwar eine Potentialerhöhung der bestrahlten Platten beobachtbar machen, aber nicht zur Entscheidung darüber führen konnten, ob diese Potentialerhöhung einem Weggang etwa vorhandener negativer Electricität oder einer Schaffung von positiver Electricität zu verdanken sei. Auf solche Versuche hin hätte

1) „Questo fatto che è evidentemente molto importante, fu considerato come probabile dal Sig. Hallwachs nella sua prima pubblicazione“; (I), „ma fu asserito da me in modo sicuro nella mia prima Nota“ (A), „che d'assai precedè quest' ultimo lavoro“ (II), „del Sig. Hallwachs.“

ich nicht von einer durch Vorversuche bestätigten Scheidung der Electricitäten zu sprechen gewagt.

Auf einen Versuch dieser Art gründet nun Hr. Righi seine Prioritätsansprüche für die Entdeckung der lichtelectrischen Erregung. Er gibt nämlich in seiner Mittheilung (A) an, dass sich die natürliche Potentialdifferenz zweier gegenüberstehender Metalle, einer Platte und eines Netzes bei der Bestrahlung mit ultravioletttem Licht ausgleiche und sagt dann, dass nach dem Entfernen des Netzes und Bestrahlung der Metallplatte allein, nach vorheriger Ableitung und darauf folgender Verbindung derselben mit dem Electrometer eine positive Ablenkung des letzteren eintrete. Aus diesem Versuche lässt sich auf eine an der Oberfläche der Platte stattfindende Scheidung der Electricitäten durch die Belichtung nicht schliessen. Hr. Righi hat das ausserdem nicht gethan, sondern seine Auffassung der Erscheinung durch die Bemerkung gegeben, dass bei Belichtung einer Platte ohne davor stehendes Netz die umgebenden Körper (Mauern, Holz etc.) das Netz verträten, sodass auf diese Körper eine negative Electricitätsmenge übergehe von der Grösse der eintretenden positiven Ladung des Electrometers. Man könne sich wenigstens vorläufig die Anschauung bilden, dass die ultravioletten Strahlen eine Convection der Electricitäten von den Körpern, welche infolge der Berührungspotentiale negativ seien zu denjenigen, welche infolge derselben positiv seien, bewirkten. Dem Citat dieser Bemerkung aus der Arbeit (A) füge ich ein anderes aus der späteren Arbeit (B) bei, woraus noch deutlicher hervorgeht, dass Hr. Righi aus dem angegebenen Versuch auf eine Scheidung der Electricitäten auch selbst gar nicht schloss.¹⁾

1) Citat aus (A): „Se si sopprime la rete, e si illumina semplicemente una lastra conduttrice comunicante coll'elettrometro, dopo che per un momento venne posta in comunicazione col suolo, si ha una deviazione, lenta a formarsi, e positiva coi metalli finora messi in prova. Sembra che in questo caso i corpi che circondano la lastra illuminata facciano le veci della rete metallica adoperata nella prima esperienza; per cui una quantità di elettricità negativa, eguale alla positiva acquistata dall'istrumento, passerà in quei corpi e nel suolo.“ Nach Besprechung eines Versuches mit Selen, der von anderer Natur ist, wie Hr. Righi

In dieser letzten Arbeit (B) vom 1. Juli 1888 hat Hr. Righi weiterhin einen Versuch beschrieben, mittelst dessen er seine dargelegte Anschauung als richtig erweisen wollte. Dies gelang nicht, Hr. Righi erhielt durch denselben aber den Nachweis der Electricitätserregung. Ganz denselben Versuch hatte ich aber bereits in meiner Arbeit (II)¹⁾ veröffentlicht, und damit die Electricitätserregung nachgewiesen. Diese Arbeit citirt Hr. Righi in seiner Mittheilung (B) und bemerkt trotzdem, dass ihm die Priorität zukomme auf Grund seiner Abhandlung (A). Diese gebührt ihm nur für die Feststellung der Potentialerhöhung bei der Bestrahlung einer einzigen Platte. Dass dieser Versuch, wie schon aus dem vorigen ersichtlich, nichts für die Electricitätserregung beweist, erkennt Hr. Righi auch in seiner Arbeit (C) selbst nochmals an.²⁾

Fasst man den Inhalt des Vorherigen kurz zusammen, so ergibt sich Folgendes. In meiner Arbeit (I), erschienen 26. Jan. 1888, ist erwähnt, dass mir Vorversuche die Electricitätserregung durch Belichtung ergeben hätten. In der zunächst folgenden Arbeit von Hrn. Righi (A) vom 4. März 1888 gibt derselbe einen Versuch an, bei dem er zwar eine Potentialerhöhung

selbst hinzufügt, fährt er dann fort: „senza entrare per ora in tentativi di una completa spiegazione, che sarebbero prematuri, farò rilevare soltanto come sembri accettabile, almeno provvisoriamente, l'idea che i raggi ultravioletti facciano nascere una convezione o trasporto di elettricità dai corpi sui quali, in causa delle differenze di potenziale che si stabiliscono fra conduttori comunicanti, la densità elettrica superficiale ha un dato segno (probabilmente il negativo) a quelli sui quali ha, per la stessa causa, il segno contrario (positivo).“ Citat aus der Arbeit (B): „Era naturale che cercassi di considerare questa azione elettrizzante delle radiazioni, come conseguenza della proprietà che esse possiedono di far disperdere la carica dei corpi elettrizzati negativamente. Basta perciò ammettere, che i metalli messi in esperienza sieno negativi per rapporto ai conduttori circostanti (muri, legno ecc.). Infatti mettendo il disco metallico in comunicazione col suolo, esso resterà rivestito di una piccolissima carica negativa; l'azione delle radiazioni su questa, produrrà l'apparente caricarsi positivamente del disco.“

1) W. Hallwachs, Gött. Gesellsch. Sitzung vom 5. Mai 1888.

2) Siehe Righi, Mem. di Bologna l. c. p. 390 oder Nuov. cim. l. c. p. 127. „Siccome — col disco.“

eines einzelnen, belichteten Metallbleches erhielt, schliesst aus diesem Versuch aber weder selbst auf die Electricitäts-erregung, noch ist dies nachträglich wegen der zu diesem Zweck ungeeigneten Versuchsanordnung möglich. In meiner Arbeit (II) vom 5. Mai 1888 habe ich dann die lichtelectrische Erregung sicher nachgewiesen, während dieser Nachweis mittelst ganz derselben Versuchsanordnung von Hrn. Righi erst in seiner Arbeit (B) vom 1. Juli 1888 geliefert worden ist. Wenn ich demselben daher die Priorität der Entdeckung bestreiten muss, so möchte ich doch nicht zu erwähnen unterlassen, dass ihm hauptsächlich unsere bis jetzt gewonnenen Gesetze der Erscheinung zu verdanken sind.

Phys. Inst. Strassburg, den 30. April 1890.

**IX. Vorlesungsversuch zum Nachweis der
lichtelectrischen Erregung;
von Wilhelm Hallwachs.**

Bei den ersten Versuchen über die Electricitätserregung durch Licht erhielt man nur sehr schwache positive Ladungen von der Grösse eines Volt. Die Herren Bichat und Blondlot fanden dann eine Methode, die Erregungen zu steigern, indem sie auf die bestrahlten Platten einen Luftstrom richteten und dabei Potentialerhöhungen bis zu 30 Volt erhielten. Diese Methode, die Erregung zu steigern, gewährte zugleich einen Einblick in den Zusammenhang zwischen der lichtelectrischen Erregung und der lichtelectrischen Entladung, indem man darauf geführt wurde, die Entladung als eine Folge der Erregung zu betrachten, welche letztere durch die electrostatischen Kräfte der den Platten mitgetheilten negativen Ladungen, ähnlich wie durch einen Luftstrom gesteigert würde. Diesen Zusammenhang haben dann Versuche von Hrn. Righi klar gelegt, welche die Proportionalität zwischen dem durch Bestrahlung erzeugten Potential und der an der Oberfläche auftretenden electrostatischen Kraft nachwiesen. Bei Wiederholung der Versuche von Bichat und Blondlot habe ich durch Anblasen des inneren Bodens eines in einer Hülle aufgehängten Messingblechgefässes Erregungen bis 100 Volt erhalten.

Um die lichtelectrische Erregung in einer Vorlesung zu zeigen, nimmt man mit Vortheil den Luftstrom zu Hülfe, da man dabei, wenn nur der Beobachtungsraum genügend gross ist und die Lampe nicht zu lange brennt, von der umständlichen Anwendung von Hüllen gegen Influenz Abstand nehmen kann. Mit folgender Versuchsanordnung habe ich die Erscheinung einem grösseren Kreise von Zuhörern bequem zeigen können. In den Lichtkegel der Bogenlampe wird, nach Wegnahme etwa im Lampengehäuse vorhandener

1) Bichat u. Blondlot, Compt. rend. 107. p. 29. 1888. Juli 2.

Glaslinsen, ein frisch geputztes, an einer Schellackstütze befestigtes Zinkblech etwas seitlich eingeschoben. Die an der Seite vorbeigehenden Lichtstrahlen treffen in einiger Entfernung auf eine Linse, welche dieselben auf das Goldblatt eines Hankel'schen Electrometers concentrirt. Die Objectivlinse des Electrometermikroskops entwirft nach Entfernung des Oculars ein Bild des Goldblättchens auf einem Projectionsschirm, an welchem ein Maassstab zur Beobachtung der Verrückungen des Goldblättchens angebracht ist. Bei einer Ladung des Electrometers mit ± 20 Spamer'schen Chromsäureelementen liess sich bei ziemlich naher Stellung der Electrometerscheibchen die geeignete Empfindlichkeit erreichen. Zur Messung der letzteren wurde ein steifer Draht auf die Electrometerbatterie, einige Elemente von dem zur Erde abgeleiteten Punkte entfernt, aufgesteckt und mit der Zuleitung zum Goldblatt in Berührung gebracht.

Um nun den Versuch auszuführen, verbindet man das Goldblatt und die Zinkplatte miteinander, schiebt eine Glimmerscheibe in den Gang der von der Lampe kommenden Strahlen, leitet die Zinkplatte einen Augenblick zur Erde ab und beobachtet dann beim Wegziehen der Glimmerscheibe keine merkliche Aenderung der Einstellung des Goldblattes, wenn die Empfindlichkeit des Electrometers nicht gerade ausnahmsweise gross ist. Das Ausbleiben der Ablenkung entscheidet dafür, dass der Beobachtungsraum genügend frei von Lampenproducten ist, wie es bei einem grösseren Beobachtungsraum, wenn die Lampe vor dem Versuch nicht sehr lange gebrannt hat, zutrifft. Nach erneutem Vorschieben der Glimmerscheibe wird die Zinkplatte mittelst eines grösseren Handblasebalgs kräftig angeblasen, wobei eine Ablenkung des Goldblattes nicht eintritt. Zieht man dann aber die Glimmerscheibe weg, so genügen schon einzelne Luftstösse mit dem Blasebalg, um bedeutende Ablenkungen hervorzu- bringen, bezw. das Goldblatt über die Scala zu treiben. Dass die Richtung der Ablenkung einer positiven Electrisirung entspricht, ergibt sich aus dem Vorzeichen des bei der Empfindlichkeitsbestimmung des Electrometers angelegten Potentials und der dadurch hervorgerufenen Ablenkung.

Phys. Inst. Strassburg, den 30. April 1890.

**X. Die schliessliche Dicke eines auf Wasser sich ausbreitenden Oeltropfens;
von L. Sohncke.**

(Aus den Sitzungsber. der math.-phys. Cl. der k. bayr. Acad. d. Wiss.
1890. Bd. 20. Heft 1; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

1. Fragestellung.

Wenn ein Tropfen einer Flüssigkeit A auf einer anderen Flüssigkeit B liegt, während Luft oder eine dritte Flüssigkeit C darüber ausgegossen ist, so wirken an jedem Linien-element der Randlinie des Tropfens die Oberflächenspannungen der drei Trennungsflächen (A, B), (A, C) und (B, C) als Zugkräfte, indem jede der drei Oberflächen sich möglichst zusammenzuziehen sucht. Sind aber diese drei Kräfte von solcher Grösse, dass die Oberflächenspannung in der Grenze (B, C) grösser ist als die Summe der Oberflächenspannungen in der unteren und oberen Grenzfläche des Tropfens (A, B) und (A, C), so kann kein Gleichgewicht zu Stande kommen, also kein Tropfen bestehen. Vielmehr weicht dann die Oberfläche der umgebenden Flüssigkeit zurück, ihrer eigenen Oberflächenspannung folgend, und zieht den Flüssigkeitstropfen A allseitig auseinander.¹⁾ Dieser Vorgang der Ausbreitung einer Flüssigkeit auf einer anderen ist schon mehrfach untersucht; namentlich sind die einzelnen Phasen der Ausbreitung von Oel auf Wasser von Quincke²⁾ und besonders eingehend von Marangoni³⁾ studirt worden.

Aber die Frage: „Bis zu welcher Dicke ein auf einer anderen Flüssigkeit sich ausbreitender Tropfen abnimmt,“ scheint bisher noch nicht gestellt worden zu sein. Und doch ist ihre Beantwortung schon deshalb nicht ohne Wichtig-

1) Vgl. z. B. J. C. Maxwell, Theorie der Wärme. Deutsch von Auerbach. Breslau 1877. § 81 u. 82.

2) Quincke, Pogg. Ann. 139. p. 74 ff. 1870.

3) Marangoni, Pogg. Ann. 143. p. 377 ff. 1871.

keit, weil sie einen *Schluss auf die Wirkungsweite der Molecularkräfte* zu ziehen gestattet.¹⁾ Aus diesem Grunde habe ich einige Versuche über die Ausbreitung von Olivenöl und von Rüböl auf Wasser gemacht und mich dabei bemüht, für die schliessliche Dicke der Oelscheibe wenigstens angenäherte Werthe zu gewinnen. Ich beschreibe zunächst den Ausbreitungsvorgang, soweit es für den vorliegenden Zweck nöthig ist, gehe sodann auf die Art der Messungen ein, und ziehe aus den Ergebnissen endlich den Schluss auf den Radius der Wirkungssphäre der Molecularkräfte.

2. Der Vorgang der Ausbreitung.

In dem Augenblick, wo man das am Ende eines Drahts hängende, sehr kleine Oeltröpfchen mit der Wasseroberfläche in Berührung bringt, beginnt das Oel mit rapider Geschwindigkeit sich zu einer zusammenhängenden kreisscheibenförmigen Haut auszubreiten und zeigt dabei, namentlich im centralen Theile, lebhaftere Interferenzfarben. Innerhalb eines kleinen Bruchtheils einer Secunde²⁾ hat die Scheibe einen Halbmesser von einigen Centimetern erlangt, ist dabei fast farblos, nämlich gleichmässig bläulich grau geworden und zerfällt sofort in sehr viele, sehr kleine Tröpfchen oder Scheibchen, welche noch eine kurze Zeit lang die centrifugale Bewegung beibehalten. So wie er hier geschildert ist, vollzieht sich der Vorgang, wenn man — wie ich es stets that — nur die allerwinzigsten Tröpfchen anwendet. Die von mir beobachtete Ausbreitung scheint im wesentlichen nur jene Pha-

1) Die ganz ähnliche Aeussereung von Marangoni (a. a. O. p. 347, Nr. 16): „Ja das Ergebniss der Oelschicht wird vielleicht soweit führen, festzustellen, wie weit die Molecularthätigkeit empfindbar sei, da man die Dicke der Oelschicht, welche das Wasser bedeckt, messen kann,“ bezieht sich, wenn ich ihn recht verstehe, nicht auf die Ausbreitung, sondern auf die Erscheinung, dass die Erhebung des Wassers in einer Capillaren verringert wird, wenn man seine Oberfläche mit einer Oelschicht bedeckt (a. a. O. p. 343).“

2) Marangoni schätzte auf einem grossen Wasserbassin, dessen Oberfläche er zuvor mit Staub bedeckt hatte, die Geschwindigkeit, mit welcher der Rand des sich ausbreitenden Tropfens fortschritt, zu 2 m in der Secunde; „aber dieselbe ist viel grösser, wenn die Oberfläche des Wassers ganz rein ist“ (a. a. O. Nr. 5. p. 340 oben).

sen der Erscheinung darzubieten, welche Marangoni¹⁾ die „Franse“ des regenbogenfarbigen Flecks (mit „sehr wenig bemerkbarer blauer Schattirung“) und den „farblosen Schleier“ nennt.

Ist die Wasserschale nicht gross genug für den angewandten Tropfen, so erfolgt die Ausbreitung langsamer und führt auch nicht sogleich zur Zerreissung. Weil nämlich das sich zurückziehende Wasser, sowie das ihm folgende Oel jetzt gegen die Wandungen hin aufzusteigen beginnt, so muss eine Verzögerung der Geschwindigkeit eintreten. In solchem Falle erscheint die ganze Schale von einer farbigen Oelscheibe bedeckt, die erst später zerreisst. — Ist dagegen die Wasserschale zu gross für das angewandte Tröpfchen, so erfolgt die Ausbreitung so schnell, dass der Moment der Scheibenauflösung überhaupt kaum mehr beobachtbar ist. — Durch Probiren ermittelt man die geeignete Weite der Schale und die geeignete Tropfengrösse, damit das Zerreißen der ganzen Oelscheibe gerade dann eintrete, wenn sich der Scheibenrand nicht mehr allzu fern von der Schalenwand befindet. Unter diesen Umständen ist die Ausbreitung wenigstens einigermassen verlangsamt und daher der Beobachtung etwas zugänglicher. Namentlich fahren jetzt nach der Zerreißung die entstandenen Tröpfchen nicht noch viel weiter auseinander; sie müssten ja nach den Wänden hin aufsteigen! So ist die nachträglich mit Tröpfchen bedeckte Fläche nur wenig grösser, als die Oelscheibe im Augenblicke des Zerreißens.

Wenn die Wasserschale die geeignete Grösse für das angewandte Tröpfchen hat, vor allem, wenn sie nicht zu klein ist, *so ist die Oelscheibe unmittelbar vor dem Zerfall ihrer ganzen Ausdehnung nach gleichmässig bläulich-grau gefärbt und der Zerfall geschieht merklich gleichzeitig in allen möglichen Entfernungen vom Centrum.* Daher ist man zu dem Schlusse berechtigt, dass unter diesen Umständen unmittelbar vor dem Zerfall die Oelscheibe in ihrer ganzen Ausdehnung nahezu dieselbe Dicke (d) hat. Kennt man also einerseits das Gewicht (p) der sich ausbreitenden Oelmenge und ihr specifi-

1) Marangoni, l. c. Nr. 22 p. 349 u. Nr. 21. p. 349.

sches Gewicht (s), andererseits den Halbmesser (r) der Scheibe im Moment ihres Zerfalls, so kann man das Volumen der Scheibe auf zwei Arten ausdrücken und erhält so die gesuchte schliessliche Scheibendicke d aus der Gleichung:

$$r^2 \pi d = \frac{p}{s}.$$

Gegen diese Ermittlung von d könnte man vielleicht einwenden, dass nicht die ganze dem Wasser übermittelte Oelmasse als Oelscheibe sichtbar bleibt, sondern dass ein Theil in's Wasser diffundirt. Nämlich Quincke¹⁾ schliesst aus der Gesammtheit der Ausbreitungserscheinungen von Oel auf Wasser, dass „das Oel in Berührung mit Wasser durch Auflösung oder chemische Verbindung (vielleicht unter Mitwirkung der atmosphärischen Luft) eine Aenderung erfährt.“ Indessen ist es doch höchst unwahrscheinlich, dass bei meinen Versuchen in der *überaus kurzen Zeit* der Tropfenausbreitung durch einen solchen chemischen oder Lösungsprocess die Dicke der Oelscheibe eine nennenswerthe Verminderung erfahren haben sollte. Jedenfalls mache ich die Voraussetzung, von solchen Einflüssen dürfe bei Ermittlung der im Momente des Zerreissens vorhandenen Dicke abgesehen werden.

3. Ermittlung der sich ausbreitenden Oelmenge.

Ein wenige Centimeter langes Stückchen Aluminiumdraht von 0,47 mm Dicke wurde in Oel getaucht und dann abtropfen gelassen. Man muss es so einrichten, dass nicht unterhalb des Drahtendes ein Tröpfchen hängt — die Masse eines solchen wäre zu gross für die Versuche —, sondern dass das Oel nur eine kolbenförmige Verdickung des Drahtes bildet. Der so benetzte Draht wird auf einer sehr empfindlichen Wage ins Gleichgewicht gebracht, dann von der Wage weggenommen und der Wasserfläche genähert. Nach momentaner Berührung des Wassers, auf welche die zu beobachtende Ausbreitung umgehend folgt, wird die Gewichtsabnahme des Drahtes gegen vorher ermittelt. So kennt man p . Jeder Arm der von mir benutzten Bunge'schen Wage

1) Quincke, l. c. p. 75.

ist in 50 gleiche Theile getheilt, sodass die Verschiebung des 5 mg = Reiters um ein solches Theilchen einer Belastungsänderung von 0,1 mg gleichkommt. Dadurch wird ein Zeigerausschlag von etwa $\frac{1}{2}$ Scalentheil bewirkt. Weil nun mit einer vor die Scala gestellten Lupe Zehntel-Scalentheile noch bequem zu schätzen sind, so liefern wiederholte, natürlich mittelst Schwingungen ausgeführte Wägungen noch mit ziemlicher Sicherheit Hundertel Milligramm. Davon, dass während der Dauer eines Versuchs von Olivenöl keine merkliche Menge etwa durch Verdunstung verschwand, überzeugte ich mich durch eigene Wägungsversuche. Während einer ganzen Stunde war keine Gewichtsänderung des öltragenden Drahtes nachweisbar.

Das specifische Gewicht des Olivenöls betrug für die Temperatur des immer frisch aus der Wasserleitung entnommenen Wassers ($8^{\circ} - 9^{\circ} \text{C.}$) $s = 0,928$, das des Rüßöls 0,9162. Wollte man für die Temperatur des sich ausbreitenden Oeltropfens nicht die Annahme machen, dass sie mit der des Wassers übereinstimmt, so würde der Werth des specifischen Gewichts doch erst in der dritten Decimalstelle ein anderer sein. Das hat aber wegen der grossen Unsicherheit der Ermittlung des Scheibenradius r (wovon nachher mehr) keinen nennenswerthen Einfluss auf das Endergebniss.

Das zur Ausbreitung gelangte Oelvolumen habe ich auch noch auf andere Weise zu bestimmen gesucht, nämlich durch Ermittlung der Differenz der am Drahte hängenden Oelvolumina vor und nach Abgabe des Tröpfchens. Dazu diente ein horizontal liegendes Mikroskop mit Ocularnetzmikrometer. In diesem quadratischen Netz war die einzelne Quadratseite so lang, dass 0,94 mm = 8 Quadratseiten erschienen. Den Draht hängte ich vor dem Mikroskop so sicher auf, dass er auch bei wiederholtem Hinhängen genau an der alten Stelle im Gesichtsfelde erschien. Kleine Abweichungen liessen sich durch minimale Verschiebungen des Mikroskopträgers beseitigen. Die Bilder des kolbenförmig verdickten Drahtendes, wie letzteres vor und nach Abgabe des Tröpfchens erschien, wurden mit Hülfe des Netzmikrometers auf Coordinatenpapier gezeichnet, und zwar inein-

ander, sodass das ursprüngliche Bild das nachherige umschloss, wodurch die Volumabnahme unmittelbar ersichtlich wurde. Diese Volumdifferenz wurde in ziemlich mühsamer Weise dadurch gemessen, dass sie als genaue Rotationsfigur angesehen und in eine Reihe aufeinander folgender Differenzen von Kegelstumpfen zerlegt wurde, deren Volumen man einzeln berechnete. Das so ermittelte Oelvolumen zeigte sich stets ein wenig kleiner als das durch Wägung ermittelte, vermuthlich weil nach Abgabe des Tröpfchens noch etwas Oel nach den unteren Theilen des Drahtes nachfliesst; doch habe ich die Ursache nicht genauer untersucht, weil ich diese umständliche mikroskopische Methode überhaupt bald fallen liess. Drei verschiedene Versuche, in denen das Volumen des ausgebreiteten Olivenöls nach beiden Methoden gemessen wurde, ergaben:

Versuchsnummer	1.	10.	14.
p/s	0,378 cbmm	0,475	0,755
Mikroskop. Messung	0,365	0,471	0,677

Von den mikroskopisch gemessenen Werthen habe ich daher im Folgenden keine Anwendung gemacht.

4. Ermittlung des Scheibenradius im Moment des Zerreisens.

Diese Grösse (r) lässt sich nur schwierig und überhaupt nur ungenau bestimmen, da das Zerreißen so sehr bald nach dem Beginn der Ausbreitung erfolgt, und da nach dem Zerreißen die Tröpfchen ihre centrifugale Bewegung noch eine Zeit lang beibehalten. Zur Messung diente ein Porcellanmaassstab mit Millimetertheilung (schwarze Striche auf weissem Grunde), der auf den Boden der flachen, nur etwa 1 bis 2 cm hoch mit Wasser gefüllten Glasschale gelegt war; auf diesem Maassstab wurde der Ort des Scheibenrandes im Momente des Zerfallens, häufig aber wohl erst einen Moment nach bereits erfolgtem Zerfall, beobachtet, sodass der Radius wohl in vielen Fällen etwas zu gross gefunden sein wird. Die grosse Unsicherheit der Messung

dieser Grösse macht die ganze Untersuchung mehr zu einer Schätzung der Grössenordnung, als zu einer echten Messung der Scheibendicke. Die Unsicherheit der einzelnen Messung des Halbmessers beim Zerreißen ist mit 2 mm eher zu klein als zu gross angenommen. Nun lieferten die verschiedenen Versuche für diesen Halbmesser meist Werthe zwischen 30 und 50 mm; im Mittel sei er = 40 mm gesetzt. Also war die Scheibenfläche durchschnittlich $= (40 \pm 2)^2 \cdot \pi$, also nahe $= 40^2 \cdot \pi \cdot (1 \pm 0,1)$, d. h. sie war in jedem einzelnen Falle auf mindestens 10 Proc. unsicher!

Die Gewichte der sich ausbreitenden Oelmengen betrugen bei den verschiedenen Versuchen mit Olivenöl meist $\frac{1}{4}$ bis $\frac{3}{4}$ mg, selten mehr, also die Volumina 0,27 bis 0,81 cbmm. Die angewandten Wasserschalen hatten 108 bis 235 mm Durchmesser.

5. Die Versuche.

a) Mit Olivenöl vom specifischen Gewicht 0,928. In der folgenden Tabelle ist unter D , r und p der Durchmesser der benutzten Wasserschale und der Halbmesser der Oelscheibe in Millimetern, sowie das Oelgewicht in Milligrammen angegeben, unter d die aus r und p berechnete Oelscheibendicke im Moment des Zerreißen in Milliontelmillimetern ($\mu\mu$). Spalte δ enthält die Abweichung des Einzelwerthes d vom Mittelwerth. Neben dem Mittelwerth steht sein wahrscheinlicher Fehler. Ein Sternchen neben der Nummer eines Versuches soll aussagen, dass die Oelscheibe nicht ganz gleichmässig zerriss, sondern nach dem Zerfallen noch einige grössere farbige Theile hinterliess.

Man bemerkt, dass bei gleicher Grösse der Wasserschale die berechnete Scheibendicke sich im allgemeinen um so kleiner herausstellt, je weniger Oel man sich hat ausbreiten lassen. Das ist nach dem Vorbemerkten begreiflich, weil die Ausbreitung bei geringerer Oelmenge nicht hinreichend verlangsamt ist, um eine scharfe Auffassung des Augenblickes der Zerreißen zu gestatten, sodass man den Zerfall zu spät bemerkt, nämlich erst wenn die Tröpfchen bereits über den Ort hinausgefahren sind, den sie bei der

Zerreissung einnahmen. Als Mittelwerth für die Dicke der Olivenölscheibe beim Zerreissen ist gefunden:

(111,5 $\pm$ 7,04) Milliontelmillimeter.

Nr.	<i>D</i>	<i>p</i>	<i>r</i>	<i>d</i>	δ
	mm	mg	mm	$\mu\mu$	$\mu\mu$
1.	108	0,35	35	99	+ 12,5
2.	"	0,50	33	157	- 44,5
3.*	121	0,59	40	127	- 15,5
4.	"	0,22	33	70	+ 41,5
5.	"	0,33	38	79	+ 32,5
6.	"	0,54	37,5	133	- 21,5
7.	160	0,775	43	144	- 32,5
8.	"	1,00	45	170	- 58,5
9.	"	1,30	51	171	- 59,5
10.	"	0,44	45	75	+ 36,5
11.*	"	0,79	49	113	- 01,5
12.	"	0,30	44	54	+ 57,5
13.	235	1,08	68	80	+ 31,5
14.	"	0,70	52	89	+ 22,5
Mittel:				111,5	$\pm$ 7,04

Der wahrscheinliche Fehler lässt durch seine verhältnissmässige Kleinheit das Ergebniss zuverlässiger erscheinen, als von vorn herein erwartet wurde, nämlich bis auf den 15. oder 16. Theil des gefundenen Werthes. Der wahrscheinliche Fehler der einzelnen Messung beträgt $\pm 26,35 \mu\mu$. Schliesst man die vier Beobachtungen, welche mit der kleinsten und grössten Wasserschale gemacht wurden, also Nr. 1, 2, 13, 14 als weniger zuverlässig von der Berechnung aus, so erhält man den Werth:

$$113,6 \pm 9,02 \mu\mu.$$

b) Versuche mit Rüböl vom specifischen Gewicht 0,9162. Auch hier überzeugte ich mich durch eigene Wägungen, dass innerhalb 20 Minuten keine Gewichtsänderung des mit Oel benetzten Drahtes nachweisbar war. (Dagegen erwiesen entsprechende Beobachtungen mit Terpentinöl die schnelle Verdunstung dieses Stoffes.)

Die Buchstaben in der Tabelle sind wie in der vorigen zu verstehen.

Beim Versuch Nr. 6 hatte das Wasser vorher beinahe 2 Stunden frei gestanden; nach dem Zerfall zeigte sich noch ein farbiger Rest in der Mitte.

Nr.	<i>D</i>	<i>p</i>	<i>r</i>	<i>d</i>	δ
	mm	mg	mm	$\mu\mu$	$\mu\mu$
1.	121	0,32	40	70	+ 23,6
2.	"	0,558	43	105	- 11,4
3.	"	0,90	45	155	- 61,4
4.	"	0,19	40	43	+ 50,6
5.	"	0,71	55	81	+ 12,6
6.*	"	0,89	53	110	- 16,4
7.	"	0,56	42	110	- 16,4
8.	"	0,46	50	64	+ 29,6
9.	160	0,80	49	116	- 22,4
10.	"	0,48	45	82	+ 11,6
Mittel:				93,6	$\pm 6,82$

Die mittlere Dicke der Rübölscheibe im Moment des Zerreißens ist also:

$(93,6 \pm 6,82)$ Milliontelmillimeter.

Der wahrscheinliche Fehler der einzelnen Messung beträgt $\pm 21,58 \mu\mu$.

Ein paar Versuche, sowohl mit Olivenöl als mit Rüböl mussten von der Berechnung ausgeschlossen werden, weil bei ihnen nach dem Zerreißen grössere stark gefärbte Oelmassen zurückblieben. Hier war also der Zerfall sicher kein gleichmässiger gewesen, sodass auch die Voraussetzung nahe gleicher Dicke der ganzen Scheibe nicht gemacht werden konnte. In diesen ausgeschlossenen Fällen war die angewandte Oelmenge meist etwas zu gross gewesen, sodass die (unter 2. erörterten) Versuchsbedingungen nicht richtig erfüllt waren. Diese von vorn herein verdächtigen Versuche führen auf Dickenwerthe, welche grösser als jeder der in den obigen Tabellen enthaltenen Werthe sind.

6. Die Wirkungsweite der Molecularkräfte.

Versteht man unter dem Radius (ρ) der Wirkungssphäre einer Molekel diejenige Entfernung, innerhalb deren die von der Molekel ausgehende Wirkung auf andere Molekeln noch

merklich ist, so ist ersichtlich, dass alle jene Molekeln einer Flüssigkeit, welche von der Oberfläche derselben um weniger als ρ abstehen, vom Inneren der Flüssigkeit her anders beeinflusst werden müssen, als von der anderen Seite. Die Gesammtheit dieser Theilchen bildet die Oberflächenhaut, welche sich in ihrem physikalischen Verhalten von der inneren Flüssigkeit unterscheidet. So lange nun beim Vorgange der Ausbreitung eines Flüssigkeitstropfens zu einer Scheibe die Scheibendicke noch grösser als 2ρ ist, d. h. *so lange die Scheibe noch aus innerer Flüssigkeit nebst den beiden Oberflächenhäutchen besteht, ist kein Grund zum gleichmässigen Zerfall der ganzen Scheibe ersichtlich.* Letzterer kann erst dann eintreten, wenn die Dicke = oder $< 2\rho$ geworden ist. Es darf also behauptet werden, dass die Zerreiissungsdicke d = oder $< 2\rho$ ist. Hiernach ist durch obige Versuche für den Radius der molecularen Wirkungssphäre bei Olivenöl und Rüböl eine untere Grenze gewonnen; es ist $\rho >$ oder $= \frac{1}{2}d$; am wahrscheinlichsten wohl „*Wirkungsweite = halber Zerreiissungsdicke.*“ Also:

$$\begin{array}{ll} \text{für Olivenöl} & \rho \geq \frac{1}{2} \cdot 111,5 \mu\mu = 55,75 \mu\mu \\ \text{für Rüböl} & \rho \geq \frac{1}{2} \cdot 93,6 \mu\mu = 46,8 \mu\mu. \end{array}$$

Bekanntlich hat Plateau ¹⁾ auf Grund ähnlicher Ueberlegungen schon vor 30 Jahren einen Grenzwert für dieselbe Grösse bei Glycerinflüssigkeit abgeleitet. So lange die Seifenblase besteht, muss die Dicke der Flüssigkeit noch $\geq 2\rho$ sein. Nun bestimmte er auf optischem Wege die Dicke der die Seifenblase bildenden Lamelle dicht vor dem Zerreiissen und fand sie $= 113,5 \mu\mu$. Also war:

$$\rho \leq \frac{1}{2} \cdot 113,5 \mu\mu = 56,75 \mu\mu.$$

Dürfte man voraussetzen, was freilich schwerlich gestattet ist, dass ρ für Glycerinflüssigkeit und für die von mir angewandten Oele denselben Werth hat, so wäre durch Verknüpfung meiner Versuche mit denen Plateau's ρ zwischen sehr enge Grenzen eingeschlossen, nämlich:

$$56,75 \mu\mu > \rho > 55,75 \mu\mu \text{ (resp. } 46,8 \mu\mu).$$

1) Plateau, Pogg. Ann. 114. p. 604. 1861.

Indessen ist jene Voraussetzung wohl unzulässig. Ausserdem dürfen die von mir gewonnenen Zahlen auch keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit machen. Also darf man wohl nur schliessen, dass die Methode der Oelausbreitung sehr nahe zu demselben Werth für den Radius der molecularen Wirkungssphäre führt, wie die Plateau'sche Methode. — Ich habe oben unter anderen auch einen Werth für die Zerreissungsdicke der Olivenölscheibe mitgetheilt, welcher sich bei Ausschliessung derjenigen Versuche ergibt, die in der kleinsten und grössten Wasserschale angestellt waren. Dieser Werth $113,6 \mu\mu$ ist mit dem von Plateau gefundenen Werth der Seifenblasendicke dicht vor dem Zerreißen zufälligerweise sogar fast identisch.

München, den 1. März 1890.

XI. *Beitrag zur Theorie der adiabatischen Zustandsänderungen; von A. Ritter.*

Dritte Abtheilung.

§ 10. Zustandsänderung der Luft bei continuirlichem Wachsen der Kolbengeschwindigkeit.

Den bisherigen Untersuchungen war die Hypothese der discontinuirlichen Zustandsänderung zu Grunde gelegt, und die in § 2 aus dieser Hypothese abgeleiteten Gleichungen wurden nachher auf Compressionen sowohl wie auf Expansionen angewendet, ohne Rücksicht auf die einstweilen offen gelassene Frage: wie weit die Grenzen sich erstrecken, bis zu welchen eine solche Anwendung noch als zulässig betrachtet werden darf.

Da die plötzliche Steigerung der Kolbengeschwindigkeit um eine endliche Grösse den Grenzfall bildet, welchem das continuirliche Wachsen derselben sich nähert, wenn die Dauer des Wachsens bis auf die Grösse Null abnimmt, so kann man für die Beurtheilung der oben angeregten Frage weitere Anhaltspunkte gewinnen, indem man, von der Annahme einer stetigen Zustandsänderung ausgehend, die Untersuchung wiederholt und die Resultate nachher auf jenen Grenzfall anwendet.

Der in § 2 für die Grösse a_1 gefundenen Gleichung (37) kann man auch die einfachere Form geben:

$$(95) \quad a_1 = \frac{\sigma_1 (k+1) + 3k-1}{\sigma_1 - 1},$$

und nach Substitution dieses Ausdrucks in Gleichung (22) erhält man — mit Weglassung des Index „Eins“ für die Beziehung zwischen den beiden Grössen σ und ε die folgende Gleichung:

$$(96) \quad \varepsilon = \frac{\sigma (k-1) + k+1}{\sigma (k+1) + k-1}.$$

Diese Gleichung, nach welcher z. B. dem Werthe $\sigma = \infty$ der Werth $\varepsilon = \frac{1}{2}$ entsprechen würde, kann auch zur Berechnung der continuirlichen Zustandsänderung benutzt werden,

insofern die letztere aufgefasst werden kann als eine Reihenfolge von sprungweise stattfindenden unendlich kleinen Druckänderungen. Dem Wachsen des Druckes von σp_0 bis auf die Grösse $(\sigma + d\sigma)p_0$ entspricht eine Abnahme des Volumens von εv_0 bis auf die Grösse $(\varepsilon + d\varepsilon)v_0$. Die obige Gleichung bleibt daher auch dann noch gültig, wenn darin die Grössen:

$$\frac{(\sigma + d\sigma)p_0}{\sigma p_0} \quad \text{und} \quad \frac{(\varepsilon + d\varepsilon)v_0}{\varepsilon v_0},$$

resp. an die Stellen der Grössen σ und ε gesetzt werden; man erhält dann die Gleichung:

$$1 + \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{\left(1 + \frac{d\sigma}{\sigma}\right)(k-1) + k+1}{\left(1 + \frac{d\sigma}{\sigma}\right)(k+1) + k-1}, \quad \text{oder:}$$

$$(97) \quad \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} = -\frac{1}{k} \frac{d\sigma}{\sigma},$$

und durch Integration derselben gelangt man zu der Poisson'schen Gleichung:

$$(98) \quad \sigma \varepsilon^k = 1,$$

welche zeigt, dass bei allmählicher Druckzunahme die Zustandsänderung der unmittelbar an den Kolben grenzenden Luftmasse beim Erfülltsein gewisser später festzustellenden Bedingungen nach dem Gesetze der adiabatischen Curve erfolgt. Wenn man den in Gleichung (95) für a_1 gefundenen Ausdruck in Gleichung (21) substituirt, so erhält man — wiederum mit Weglassung des Index „Eins“ — unter Berücksichtigung der in den Gleichungen (10) und (5) dem Buchstaben μ beigelegten Bedeutung, die Gleichung:

$$(99) \quad \mu = \frac{(\sigma - 1)^2}{\sigma(k+1) + k - 1} = \frac{u^2}{2gR\bar{T}_0}.$$

Diese Gleichung kann man ebenfalls auf die Berechnung der continuirlichen Zustandsänderung anwenden, indem man berücksichtigt, dass bei dem Wachsen des Druckes bis auf die Grösse σp_0 und dem Abnehmen des Volumens bis auf εv_0 die Temperatur bis auf $\sigma \varepsilon T_0$ zunimmt, und dass bei fernerem Wachsen der Kolbengeschwindigkeit um die Grösse du der Kolben in Bezug auf das unmittelbar vorher comprimirt Element der Luftsäule die relative Geschwindigkeit du annimmt. Wenn also du an die Stelle von u gesetzt

wird, so ist $(\sigma + d\sigma)/\sigma$ an die Stelle von σ und $\sigma \varepsilon T_0 = T$ an die Stelle von T_0 zu setzen; man erhält dann die Gleichung:

$$(100) \quad \frac{\left(\frac{\sigma + d\sigma}{\sigma} - 1\right)^2}{\left(\frac{\sigma + d\sigma}{\sigma}\right)(k+1) + k-1} = \frac{du^2}{2g R \sigma \varepsilon T_0},$$

welcher man mit Benutzung des aus Gleichung (98) für ε zu entnehmenden Werthes auch die folgende Form geben kann.

$$(101) \quad du = \sqrt{\frac{g R T_0}{k}} \cdot \sigma^{-\left(\frac{k+1}{2k}\right)} d\sigma.$$

Durch Integration derselben gelangt man alsdann zu der Gleichung:

$$(102) \quad u = \frac{2 \sqrt{k g R T_0}}{(k-1)} (\sigma^{\frac{k-1}{2k}} - 1),$$

und da der Wurzel Ausdruck (nach den Gleichungen (41) und (89) die der Temperatur T_0 entsprechende Schallgeschwindigkeit U_0 darstellt, so kann man statt dessen auch setzen:

$$(103) \quad u = \frac{2 U_0}{(k-1)} (\sigma^{\frac{k-1}{2k}} - 1).$$

Bei Ableitung dieser Gleichung wurden keinerlei Voraussetzungen gemacht in Bezug auf die Grösse der Zeit t , während welcher die Kolbengeschwindigkeit von Null bis u zunahm. Dieselbe bleibt daher auch dann noch gültig, wenn $t=0$ war, d. h. wenn die Geschwindigkeitsänderung plötzlich erfolgte. Für $\sigma = 0$ wird nach obiger Gleichung:

$$(104) \quad u = -\frac{2 U_0}{k-1} = -4,884 \cdot U_0.$$

Hieraus folgt, dass der vorher ruhende Kolben plötzlich eine nahezu die fünffache Grösse der Schallgeschwindigkeit erreichende, nach rückwärts gerichtete Geschwindigkeit annehmen musste, wenn der Kolbendruck plötzlich bis auf Null abnehmen sollte.

Dieses Resultat steht im Widerspruche zu den Sätzen, welche in § 5 aus den in § 2 gefundenen Gleichungen abgeleitet wurden. Als Resultat der genaueren Untersuchung stellt sich demnach heraus: dass die Grenzen, bis zu welchen

die Hypothese der discontinuirlichen Zustandsänderung noch annähernd als gültig betrachtet werden darf, in § 5 bereits überschritten wurden. Soweit es sich um Expansionen handelt, darf die Hypothese vielmehr nur auf den Fall einer sehr kleinen Druckänderung angewendet werden. Hiermit erledigt sich zugleich der Conflict mit dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie, und zwar zu Ungunsten der hier aufgestellten Hypothese.

Bei jeder von den aufeinander folgenden, sprungweise eintretenden, unendlich kleinen Geschwindigkeitszunahmen des Kolbens entsteht eine neue Verdichtung, welche in der unmittelbar vorangehenden Luftmasse mit der dem augenblicklichen Zustande derselben entsprechenden Schallgeschwindigkeit sich fortpflanzt, also nach Gleichung (41) mit der Geschwindigkeit:

$$(105) \quad U = \sqrt{k g R T} = U_0 \sqrt{\sigma \varepsilon} = U_0 \sigma^{\frac{k-1}{2k}},$$

welche auch betrachtet werden kann als die relative Geschwindigkeit der Grenzfläche zwischen dem neu verdichteten und dem durch den vorhergehenden Stoss verdichteten Theile der Luftmasse in Bezug auf diesen letzteren. Mit Benutzung des oben für u gefundenen Werthes kann man dieser Gleichung auch die folgende Form geben:

$$(106) \quad U = U_0 + \left(\frac{k-1}{2}\right) u.$$

Diese Gleichung zeigt, dass mit wachsender Geschwindigkeit u auch die relative Geschwindigkeit der zuletzt entstandenen Grenzfläche immerfort zunimmt und infolge dessen auch ihre absolute Geschwindigkeit:

$$(107) \quad U + u = U_0 + \left(\frac{k+1}{2}\right) u.$$

Jede von den durch die aufeinander folgenden Stösse erzeugten Grenzflächen hat also eine Geschwindigkeit, welche grösser ist, als die der nächst vorangehenden Grenzfläche, und muss daher nach Ablauf einer gewissen Zeit dieselbe einholen. Die Zeiträume, welche verstreichen zwischen den Zeitpunkten des Entstehens der einzelnen Grenzflächen und den Zeitpunkten des Einholens der nächst vorangehenden Grenzflächen, werden abhängen von den Zeitintervallen, in

welchen die einzelnen Stösse aufeinander folgten, und da die Gültigkeit der oben gefundenen Gleichungen innerhalb gewisser, später festzustellender Grenzen unabhängig ist von dem Gesetze, nach welchem die Kolbengeschwindigkeit u mit der Zeit t zunimmt, so dürfen diese Gleichungen auch angewendet werden auf den Fall, in welchem das Wachsen der Kolbengeschwindigkeit u auf solche Weise erfolgt, dass alle jene Einholungen gleichzeitig stattfinden, dass also die zuerst entstandene vorderste Grenzfläche von allen später entstandenen in einem und demselben Zeitpunkte eingeholt wird.

Wenn mit τ die Zeit bezeichnet wird, welche zwischen dem Entstehen der vordersten Grenzfläche und ihrer Einholung durch die später entstandenen Grenzflächen verstrich, so ist $U_0 \tau$ die Strecke, welche die vorderste Grenzfläche während dieser Zeit zurücklegte, und wenn mit t die Zeit bezeichnet wird, nach deren Ablauf die inzwischen bis zur Grösse u gewachsene Kolbengeschwindigkeit aufhörte zu wachsen, so ist $U(\tau - t)$ die Strecke, um welche die zuletzt erzeugte Grenzfläche von dem Kolben sich entfernt hatte bis zu dem Augenblicke ihres Zusammentreffens mit der vordersten Grenzfläche. Nach Ablauf der Zeit τ befindet sich also vor dem Kolben eine homogene adiabatisch comprimirt Luftsäule von der Länge $U(\tau - t)$, und da diese Luftsäule ursprünglich die Länge $U_0 \tau$ gehabt hatte, so ist:

$$(108) \quad \epsilon = \frac{U(\tau - t)}{U_0 \tau}$$

das Verhältniss des Volumens der comprimirt Luftsäule zu dem anfänglichen Volumen derselben. Nach Substitution der für U und ϵ , resp. aus den Gleichungen (105) und (98) zu entnehmenden Werthe erhält man hieraus eine Gleichung, welche, für σ aufgelöst, die folgende Form annimmt:

$$(109) \quad \sigma = \left(\frac{\tau}{\tau - t} \right)^{\frac{2k}{k+1}},$$

und wenn man diesen Ausdruck in Gl. (103) für σ einsetzt, so erhält man für das Gesetz des Wachsens der Kolbengeschwindigkeit die Gleichung:

$$(110) \quad u = \frac{2 U_0}{(k-1)} \left[\left(\frac{\tau}{\tau-t} \right)^{\frac{k-1}{k+1}} - 1 \right].$$

Nach Ablauf der Zeit t erreichte also die Beschleunigung dieses Wachsens die Grösse:

$$(111) \quad \varphi = \frac{du}{dt} = \frac{2 U_0}{(k+1)\tau} \left(\frac{\tau}{\tau-t} \right)^{\frac{2k}{k+1}} = \frac{2 U_0}{(k+1)\tau} \sigma,$$

und da beim Beginn der Kolbenbewegung $\sigma=1$ war, so hatte die Beschleunigung derselben anfangs die Grösse:

$$(112) \quad \varphi_0 = \frac{2 U_0}{(k+1)\tau}.$$

Für die Zeit, nach welcher das Zusammentreffen aller Grenzflächen stattfindet, oder für die Entstehungsdauer der homogenen adiabatisch comprimierten Luftsäule ergibt sich hiernach der Werth:

$$(113) \quad \tau = \frac{2 U_0}{(k+1)\varphi_0},$$

also ein Werth, welcher nur abhängt von der Anfangstemperatur der Luft und von dem Anfangswerthe der Kolbenbeschleunigung.

Bei noch weiterer Fortsetzung der nunmehr gleichförmigen Kolbenbewegung wird ein dem „Ueberkippen“ oder „Brechen“ der Wasserwellen vergleichbarer Vorgang stattfinden. Zunächst wird am Vorderende der comprimierten Luftsäule eine partielle Wiederausdehnung eintreten, insofern der einer bestimmten Kolbengeschwindigkeit u entsprechende Werth von σ bei adiabatischer Compression stets grösser ist als bei plötzlicher Compression — wie die Vergleichung der beiden, resp. aus den Gleichungen (103) und (99) zu entnehmenden Werthe von σ zeigt. Da diese Wiederausdehnung nach rückwärts sich fortpflanzt, so entsteht in der comprimierten Luftsäule eine Wellenbewegung, deren lebendige Kraft allmählich in Wärme sich umwandelt. Die Art der Wellenbewegung hängt ab von der Länge, welche die adiabatisch comprimierte Luftsäule in jenem Zeitpunkte besass. Für $\tau=0$ wird diese Länge gleich Null, und gegen die Hypothese: dass in diesem Falle die lebendige Kraft der Wellenbewegung unmittelbar nach dem Entstehen schon die Form von Wärmeschwingungen annimmt, scheint kein wesentlicher Einwand

erhoben werden zu können. Jede beim Verschwinden lebendiger Kraft als Aequivalent derselben entstehende Wärmequantität bedingt aber — in gleicher Weise wie eine Wärmezuführung von aussen her — eine Zunahme der Entropie. Wenn also das Wachsen der Kolbengeschwindigkeit von Null bis u sprungweise eintrat, so erscheint die Annahme einer dem adiabatischen oder isentropischen Gesetze entsprechenden Zustandsänderung nicht mehr zulässig.

Als entscheidendes Argument gegen die Annahme einer isentropischen Zustandsänderung würde immer der Umstand geltend gemacht werden können: dass nach dieser letzteren Annahme bei der Anfangstemperatur Null auch für die Endtemperatur der Werth Null sich ergeben würde, woraus dann folgen würde, dass der Luft durch den Kolbenstoss nur lebendige Kraft, nicht aber Wärme mitgetheilt wird. Diese Folgerung würde aber zu einem Widerspruche mit dem Grundprincipe der mechanischen Wärmetheorie führen. Denn beim Nichtvorhandensein von Wärme würde auch die Tendenz zur Wiederausdehnung der durch den Stoss comprimierten Luftmasse fehlen; also würde der Fall des „unelastischen“ Stosses vorliegen und für die hierbei verschwindende lebendige Kraft würde das Wärmeäquivalent fehlen.

Die Resultate, zu welchen in Bezug auf diesen Fall die „Hypothese der discontinuirlichen Zustandsänderung“ führte, sind frei von solchen Widersprüchen, und die Anwendung jener Hypothese auf den Fall einer plötzlichen Compression scheint hiernach keinem Bedenken zu unterliegen.

Anders verhält es sich im Falle der bei rückgängiger Kolbenbewegung eintretenden Expansion, bei welcher ebenfalls die continuirliche Druckänderung aufgefasst werden kann als eine Reihenfolge von sprungweise eintretenden unendlich kleinen Druckänderungen. Denn infolge des mit der Druckabnahme verbundenen Abnehmens der Temperatur wird in diesem Falle jede neu entstehende Grenzfläche eine Geschwindigkeit annehmen, welche kleiner ist, als die der unmittelbar vorher entstandenen; folglich werden hier die einzelnen Grenzflächen immer weiter auseinander rücken und ein Zusammentreffen derselben — wie beim vorigen Falle — kann in diesem Falle nicht eintreten. Infolge dessen wird

auch keine Abweichung von dem für jede einzelne der unendlich kleinen Druckverminderungen geltenden Gesetze der adiabatischen Zustandsänderung stattfinden — auch dann nicht, wenn die Dauer der ganzen Druckabnahme unendlich klein ist. Auch bei plötzlicher Abnahme des Druckes um eine endliche Grösse wird also die Zustandsänderung nach dem adiabatischen Gesetze erfolgen und die Anwendung der den Gleichungen des § 2 zu Grunde gelegten Hypothese auf den Fall der plötzlichen Expansion erweist sich hiernach als unzulässig. Für diesen Fall sind vielmehr die beiden Gleichungen (98) und (103) als diejenigen anzusehen, welche die Beziehungen zwischen den drei Grössen σ , ϵ , u richtig darstellen.

§ 11. Geschwindigkeit des vom Luftdrucke bewegten Kolbens.

Wenn man $U + u = 0$ setzt in Gl. (107), so erhält man für u den Werth:

$$(114) \quad u = - \frac{2 U_0}{k + 1} = - 0,83 U_0.$$

Nachdem die Geschwindigkeit des zurückweichenden Kolbens die Grösse $0,83 U_0$ erreicht hat, bildet sich also bei der nächstfolgenden unendlich kleinen Zunahme der Kolbengeschwindigkeit diejenige Grenzfläche, deren absolute Geschwindigkeit gleich Null ist. Die vorher entstandenen Grenzflächen bewegen sich mit positiven, die später entstehenden mit negativen Geschwindigkeiten. Dem obigen Werthe von u entspricht nach Gl. (103) der Werth:

$$(115) \quad \sigma = \left(\frac{2}{k + 1} \right)^{\frac{2k}{k-1}} = 0,83^{6,834} = 0,2774.$$

Diese Zahlenwerthe behalten auch dann noch ihre Gültigkeit, wenn das Wachsen der Kolbengeschwindigkeit sprunghaft erfolgte. Da im letzteren Falle die Entstehungsorte sämtlicher Grenzflächen zusammenfallen — und zwar in demjenigen Rohrquerschnitte, in welchem anfangs die innere Kolbenfläche und die Endfläche der Luftsäule sich befand — so zerfallen die Grenzflächen in zwei Gruppen, welche von

dieser Stelle aus nach entgegengesetzten Richtungen hin fortschreiten, und da zwischen je zwei benachbarten Grenzflächen sowohl die Massengeschwindigkeit, als auch der Druck stets dieselbe Grösse behält, so wird (bei der hier einstweilen vorausgesetzten unendlich grossen Länge des Rohres) die Luft beständig mit der Geschwindigkeit $0,83 U_0$ durch diesen Querschnitt hindurchströmen, und der Druck an dieser Stelle die Grösse $0,2774 p_0$ stets unverändert beibehalten.

Der in Gl. (104) für u gefundene Werth repräsentirt die obere Grenze für die Geschwindigkeit, welche der vom Luftdrucke getriebene Kolben beim Nichtvorhandensein der Reibung überhaupt erreichen kann, wenn kein Gegendruck vorhanden ist, und diese Grenzgeschwindigkeit würde der Kolben sofort annehmen, wenn die Masse desselben gleich Null wäre. Die Grösse dieser Geschwindigkeit ist — wie der in Gl. (105) für U gefundene Ausdruck zeigt — unabhängig von dem Anfangsdrucke; dieselbe hängt vielmehr nur ab von der Anfangstemperatur T_0 , und würde z. B. bei der Anfangstemperatur $T_0 = 273^\circ$ (oder 0° C.) 1624 m — bei der Anfangstemperatur $T_0 = 1092^\circ$ (oder $+819^\circ \text{ C.}$) 3248 m — pro Sekunde betragen.

Wenn die Masse des Kolbens von Null verschieden ist, so erreicht derselbe zwar auch jene Grenzgeschwindigkeit, aber erst nach unendlich langer Zeit. Auch in diesem Falle bildet sich eine Stelle constant bleibenden Druckes; jedoch fällt dieselbe nicht mit der ursprünglichen Kolbenlage zusammen, sondern mit einer im Abstände s von derselben befindlichen Stelle, deren Lage auf folgende Weise berechnet werden kann.

Wenn mit Q das Gewicht des Kolbens bezeichnet wird, so ist $Qu^2/2g$ die der Geschwindigkeit u entsprechende lebendige Kraft desselben, und bei der Verschiebung des Kolbens um die Strecke dx wächst diese lebendige Kraft um die Grösse:

$$(116) \quad d\left(\frac{Qu^2}{2g}\right) = \sigma p_0 dx.$$

Nach Substitution des aus Gl. (103) für u^2 zu entnehmenden Werthes erhält man hieraus für dx die Gleichung:

$$(117) \quad dx = -\frac{2Q U_0^2}{g p_0 k (k-1)} \left[\sigma^{-\left(\frac{k+1}{k}\right)} - \sigma^{-\left(\frac{3k+1}{2k}\right)} \right] d\sigma.$$

Hierin kann $U_0^2 = kg R T_0$ und $p_0 = \gamma_0 R T_0$ gesetzt werden. Wenn ferner mit λ die Länge einer Luftsäule vom Gewichte Q bezeichnet wird, so kann man der obigen Gleichung auch die folgende Form geben:

$$(118) \quad dx = \frac{2\lambda}{(k-1)} \left[\sigma^{-\left(\frac{k+1}{k}\right)} - \sigma^{-\left(\frac{3k+1}{2k}\right)} \right] d\sigma.$$

Durch Integration derselben zwischen den Grenzen 1 und σ erhält man alsdann die Gleichung:

$$(119) \quad x = \frac{2k\lambda}{k+1} + \frac{2k\lambda}{(k-1)} \sigma^{-\frac{1}{k}} \cdot \left[\left(\frac{2}{k+1} \right) \sigma^{-\left(\frac{k-1}{2k}\right)} - 1 \right].$$

Das zweite Glied auf der rechten Seite wird gleich Null, wenn σ den in Gl. (115) gefundenen Werth annimmt, und da für diesen Werth von σ zugleich $x = s$ wird, so ist:

$$(120) \quad s = \frac{2k\lambda}{k+1}.$$

Der Werth von s hängt also nur ab von dem Verhältniss des Kolbengewichtes zu der anfänglichen Dichtigkeit der Luft, und ist im übrigen unabhängig von dem Anfangszustande der letzteren.

Wenn z. B. $Q = 12,93$ kg und $\gamma_0 = 1,293$ kg war, so ist $\lambda = 10$ m zu setzen. Für die Entfernung der Stelle des constant bleibenden Druckes: $0,2774 p_0$ und der constant bleibenden Strömungsgeschwindigkeit: $0,83 U_0$ ergibt sich alsdann aus obiger Gleichung der Werth $s = 11,7$ m.

Indem man $+u$ mit $-u$ vertauscht in Gl. (103), und die letztere alsdann nach t differenzirt, erhält man resp. für die Geschwindigkeit und die Beschleunigung des zurückweichenden Kolbens die Gleichungen:

$$(121) \quad u = \frac{2 U_0}{(k-1)} \left(1 - \sigma^{\frac{k-1}{2k}} \right),$$

$$(122) \quad \frac{du}{dt} = -\frac{U_0}{k} \cdot \sigma^{-\left(\frac{k+1}{k}\right)} \cdot \frac{d\sigma}{dt}.$$

Diese Beschleunigung wird der Kolbenmasse Q/g durch die Kraft σp_0 ertheilt; also ist zugleich:

$$(123) \quad \frac{du}{dt} = \frac{\sigma p_0 g}{Q}.$$

Wenn man diese letzteren beiden Ausdrücke einander gleich setzt und die auf solche Weise entstehende Gleichung alsdann integrirt, so erhält man die Gleichungen:

$$(124) \quad dt = -\frac{Q U_0}{k T_0 g} \sigma^{-\left(\frac{3k+1}{2k}\right)} \cdot d\sigma,$$

$$(125) \quad t = \frac{2 Q U_0}{p_0 g (k+1)} \left[\sigma^{-\left(\frac{k+1}{2k}\right)} - 1 \right].$$

Mit Benutzung der oben eingeführten Bezeichnungsweise kann man der letzteren Gleichung auch die folgende Form geben:

$$(126) \quad t = \frac{s}{U_0} \left[\sigma^{-\left(\frac{k+1}{2k}\right)} - 1 \right] \quad \text{oder} \quad (127) \quad \sigma = \left(1 + \frac{U_0 t}{s} \right)^{-\left(\frac{2k}{k+1}\right)}.$$

Für die Zeit, in welcher der Kolben bis zu der Stelle des constant bleibenden Druckes $\sigma p_0 = 0,2774 p_0$ gelangt, ergibt sich aus der vorletzten Gleichung der Werth:

$$(128) \quad t = \frac{2s}{U_0}.$$

Der Anfangstemperatur $T_0 = 273^\circ$ (oder 0°C.) würde die Schallgeschwindigkeit $U_0 = 332,5 \text{ m}$ entsprechen. Bei dem oben für Q angenommenen Werthe erreicht also der Kolben die Stelle constanten Druckes und constanter Strömungsgeschwindigkeit nach Ablauf der Zeit $t = 0,07 \text{ Secunden}$, und zwar (nach Gl. 114) mit der Geschwindigkeit $u = 276 \text{ m}$. Für $\sigma = 0$ wird $t = \infty$; die Kolbengeschwindigkeit nähert sich also dem für die hier angenommene Anfangstemperatur oben berechneten Grenzwerte $u = 1624 \text{ m}$, ohne denselben je zu erreichen.

Die obigen Gleichungen gelten für den Fall, in welchem der Kolben ohne äusseren Gegendruck sich bewegt. Wenn statt dessen an der Aussenseite des Kolbens das Rohr eben-

falls mit Luft gefüllt war — und zwar mit einer Luftmasse, deren Anfangszustand den Werthen: $p_0', \gamma_0', T_0', U_0'$ entsprach — so findet ein Wachsen der Kolbengeschwindigkeit solange statt, bis der zunehmende äussere Gegendruck $\sigma' p_0'$ dem abnehmenden inneren Drucke σp_0 gleich geworden ist. An der Aussenseite findet anfangs eine adiabatische Compression statt, welche nach der oben gegebenen Erklärung später in die discontinuirliche Compression übergeht. Für die Beziehung zwischen dem äusseren Drucke $\sigma' p_0'$ und der dem Beharrungszustande entsprechenden constanten Kolbengeschwindigkeit u darf daher die Gl. (99) als gültig betrachtet werden, welcher man nach Einführung der Constanten:

$$U_0' = \sqrt{k g R T_0'}$$

auch die folgende Form geben kann:

$$(129) \quad u = \sqrt{\frac{2}{k}} \frac{U_0' (\sigma' - 1)}{\sqrt{\sigma' (k + 1) + k - 1}}.$$

Aus dieser Gleichung ergeben sich z. B. die nachfolgenden zusammengehörigen Zahlenwerthe:

$\sigma' = 1$	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$u/U_0' = 0$	0,521	0,862	1,127	1,350	1,542	1,720	1,880	2,030	2,166

Für $T_0' = 273^\circ$ würde $U_0' = 332,5$ m zu setzen sein; nach obiger Tabelle würde also z. B. bei der Kolbengeschwindigkeit $u = 2,166 \cdot 332,5 = 720$ m pro Secunde der äussere Gegendruck das Zehnfache der ursprünglichen Grösse erreichen. [Unter Voraussetzung einer adiabatischen — statt der discontinuirlichen — Compression würde man (nach Gl. 103) zu dem Resultate gelangen, dass schon bei der Kolbengeschwindigkeit $u = 645$ m pro Secunde die gleiche Drucksteigerung eintreten würde].

Diejenige Grösse p_0 , welche der Luftdruck an der Innenseite des Kolbens anfangs gehabt haben musste, wenn dem letzteren durch den Drucküberschuss die oben angenommene Geschwindigkeit $u = 720$ m ertheilt werden sollte, kann man nach Gleichung (121) berechnen, aus welcher man für σ den Werth erhält:

$$(130) \quad \sigma = \left[1 - \left(\frac{k-1}{2} \right) \frac{u}{U_0'} \right]^{\frac{2k}{k-1}}.$$

Wenn die Anfangstemperatur der inneren Luft ebenfalls 273° betrug, so würde hierin $U_0 = 332,5$ m zu setzen sein, und für $u = 720$ m erhält man den Werth $\sigma = 0,01772$. Indem man $\sigma p_0 = \sigma' p_0'$ setzt, findet man alsdann den Werth $p_0 = 564,33 \cdot p_0'$. Wenn ein anderes mal $T = 1092^\circ$ angenommen wird, so ist $U_0 = 665$ m zu setzen; man erhält dann auf gleiche Weise die Werthe $\sigma = 0,17812$ und $p_0 = 56,14 \cdot p_0'$. Im letzteren Falle würde also ein Anfangsdruck von 56,14 Atmosphären an der Innenseite ausreichen, um dem unter Einwirkung des Gegendrucks der äusseren Atmosphäre sich bewegenden Kolben eine Geschwindigkeit von 720 m pro Secunde zu ertheilen.

Bei geringer Grösse des anfänglichen Druckunterschiedes würde annäherungsweise die Compression der äusseren Luftmasse als eine adiabatische Zustandsänderung behandelt, also (nach Gleichung 103):

$$(131) \quad u = \frac{2 U_0'}{(k-1)} \left[\sigma'^{\left(\frac{k-1}{2k}\right)} - 1 \right]$$

gesetzt werden dürfen. Man erhält dann durch Gleichsetzung der aus beiden Gleichungen (121) und (131) für u zu entnehmenden Werthe die Gleichung:

$$(132) \quad U_0 \left[1 - \sigma^{\left(\frac{k-1}{2k}\right)} \right] = U_0' \left[\sigma'^{\left(\frac{k-1}{2k}\right)} - 1 \right],$$

und wenn man zum Zwecke der leichteren Uebersicht die folgende abgekürzte Bezeichnungsweise anwendet:

$$\frac{k-1}{2k} = n, \quad \frac{p_0}{p_0'} = \alpha, \quad \frac{U_0}{U_0'} = \omega,$$

so führt die dem Beharrungszustande entsprechende Bedingung: $\sigma' p_0' = \sigma p_0$, oder $\sigma' = \alpha \sigma$ zu der Gleichung:

$$(133) \quad \sigma = \left(\frac{1 + \omega}{\alpha^n + \omega} \right)^{\frac{1}{n}}.$$

Bei dem letzteren von den oben berechneten beiden Zahlenbeispielen entsprach der Anfangszustand den Werthen: $\alpha = 56,14$ und $\omega = 2$. Hiernach würde man unter Voraus-

setzung einer adiabatischen Compression der äusseren Luftmasse die von den oben gefundenen verhältnissmässig nur wenig abweichenden Werthe erhalten: $\sigma = 0,1982$, $\sigma' = 11,13$ und $u = 680$ m.

Ohne Vorhandensein des atmosphärischen Gegendrucks würde bei dem hier angenommenen Anfangszustande — wie oben aus Gleichung (104) gefolgert wurde — der Kolben die Geschwindigkeit $u = 3248$ m erreichen. Die obigen beiden Berechnungsmethoden führen demnach übereinstimmend zu dem Resultate: dass selbst bei beträchtlicher Grösse des anfänglichen Ueberdrucks die Vernachlässigung der Wirkung des atmosphärischen Gegendrucks unzulässig sein würde.

Aachen, den 1. April 1890.

XII. *Specifische Gewichte, Specifische Wärmen und Lösungswärmen übersättigter Salzlösungen; von Karl Bindel.*

(Auszug aus einer Erlanger Inauguraldissertation. 1888.)

(Hierzu Taf. III.)

Ueber specifische Gewichte, specifische Wärmen und Lösungswärmen von Salzlösungen existirt eine Reihe von älteren Beobachtungen.¹⁾ Doch erstrecken sich dieselben fast nur auf verdünntere Lösungen und sind meines Wissens äusserst selten auf sehr concentrirte und übersättigte Lösungen ausgedehnt worden.

Deshalb unternahm ich auf Anregung von Herrn Prof. E. Wiedemann eine Reihe von Bestimmungen dieser physikalischen Constanten für übersättigte Salzlösungen.

Zu diesem Zwecke musste ich zunächst übersättigte

1) Gay-Lussac, Ann. de chim. et de phys. **11**. p. 304. 1819. Andrews, Pogg. Ann. **66**. 1845. Frankenheim, Pogg. Ann. **39**. p. 378. 1836. Person, Ann. de chim. et de phys. (3) **33**. p. 437. 1851. Loewel, Ann. de chim. et de phys. (3) **49**. p. 32. 1857. Lecoq de Boisbaudran, Ann. de chim. et de phys. (4) **9**. p. 183. 1866; (4) **18**. p. 246. 1869. Ch. Tomlinson, Proc. Lond. Roy. Soc. **16**. p. 403. 1868. Schüller, Pogg. Ann. **136**. p. 70 und p. 235. 1869. Marignac, Arch. des sc. phys. de Genève (2) **217**. 1870. Marignac, Ann. de chim. et de phys. (5) **8**. p. 410. 1876. Thomsen, Pogg. Ann. **142**. p. 337. 1871. D. Page und A. D. Reightley, Jahresb. f. Chemie. p. 25. 1872. Winkelmann, Pogg. Ann. **149**. p. 1 und 492. 1873. De Coppet, Compt. rend. **74**. p. 328. 1872. J. M. Thomson, Zeitsch. f. Kryst. **6**. p. 94. Beibl. **6**. 1882. p. 179. C. de Coppet, Ann. de chim. et de phys. (6) **20**. p. 538. J. Jeannel, Zeitschr. f. Chem. 1866. p. 100 und Compt. rend. **62**. p. 37. 1876. Gernez, Ann. scien. de l'école norm. **2**. t. 7. 1878; Beibl. **2**. p. 241. 1878. J. M. Thomson und W. P. Bloxam, Journ. Chem. Soc. **41**. p. 379. 1882; Beibl. **8**. p. 759. 1884. S. U. Pickering, Chem. News **47**. p. 85. 1883; Beibl. **7**. p. 661. 1883. H. le Chatelier, Compt. rend. **96**. p. 1056. 1883; Beibl. **7**. p. 516. 1883. C. Bender, Wied. Ann. **22**. p. 187. 1884. Blümcke, Wied. Ann. **23**. p. 161. 1884. E. Wiedemann, Wied. Ann. **18**. p. 608. 1885. Nicol, Phil. mag. **22**. p. 502. 1886. Tilden, Rep. Brit. Ass. p. 436. 1886. Lüdeking, Wied. Ann. **27**. p. 72. 1886. Gerlach, Z. S. für analytische Chemie **28**. p. 166. 1889.

Lösungen einer Reihe von Salzen herstellen und untersuchen, wie lange sich dieselben in diesem Zustande erhalten, da die Messungen immer erst angestellt werden konnten, wenn ein vollkommener Ausgleich ihrer Temperaturen mit derjenigen der Umgebung eingetreten war.

Auf ihre Fähigkeit, haltbare übersättigte Lösungen zu bilden, habe ich folgende 21 Salze untersucht, die ich meist aus den von Gernez in seinen „Recherches sur la cristallisation des solutions sursaturées“ aufgezählten Körpern auswählte. Dieselben wurden theils von Th. Schuchardt in Görlitz, theils von Kahlbaum in Berlin bezogen. Es waren: Natriumnitrat, Kaliumnitrat, Bariumnitrat, Bleinitrat, Ammoniakalaun, Kalialaun, Natriumsulfat, Kaliumsulfat, Zinksulfat, Kupfersulfat, Magnesiumsulfat, Ammoniumsulfat, Kaliumchlorid, Bariumchlorid, Kaliumchlorat, Natriumchlorat, Kaliumdichromat, Borax, Natriumacetat, Weinstein und Brechweinstein.

Diese Salze wurden in nummerirten Glaskölbchen (Fig. 1a) gelöst, welche aus Reagircylindern hergestellt und zu einem dünnen Hals ausgezogen waren. Die Kölbchen hatten einen Inhalt von ungefähr 50 Cubikcentimetern und wogen circa 10 Gramm.

In dieselben wurden abgewogene Salz mengen, wie sie nach den Landolt'schen Tabellen gesättigten Lösungen bei 40, 60, 80 und 90° entsprachen, zusammen mit der erforderlichen Quantität des Lösungswassers gebracht. Nachdem die Kölbchen mit diesen concentrirten Lösungen 2—3 Stunden in siedendem Wasser gestanden hatten, wurden sie zugeschmolzen und abermals längere Zeit einer höheren Temperatur ausgesetzt.

Ich erlaube mir, die bei diesen Versuchen gemachten Erfahrungen mitzutheilen, da dieselben andern Forschern die Herstellung übersättigter Lösungen wesentlich erleichtern dürften.

1. Bei langsamem Erwärmen der Kolben bis zum Sieden des Wassers gelang mir die Herstellung haltbarer übersättigter Lösungen leichter als bei raschem Erhitzen.

2. Die Kolben wurden in der Kälte möglichst weit gefüllt, so dass nur der zur Ausdehnung der Lösung bis 100° nöthige Raum frei blieb.

3. Die Kolben waren durch einen Verschluss von reiner Baumwolle vor dem Eindringen fremder Körper geschützt.

4. Kolben mit (wasserfreien) entwässerten Salzen, z. B.

Magnesiumsulfat, mussten beim Aufgiessen des Wassers aussen mit warmem Wasser umgeben werden, um das infolge der beträchtlichen Wärmeentwicklung sonst eintretende Zerspringen des Glases zu verhindern.

5. Während der Aufbewahrung der Lösung in siedendem Wasser musste der Kolben möglichst oft geschüttelt werden, um die Krystalle vollständig zur Lösung zu bringen und das Ansetzen derselben an den Wänden zu verhindern.

6. Das Abschmelzen des Halses wurde erst vorgenommen, wenn ich überzeugt war, dass alle Luft aus dem Kolben verdrängt war.

Diese Vorsichtsmaassregeln sind theils darin begründet, dass, wie bekannt, das Eindringen isomorpher Krystalle die alsbaldige Krystallisation der Lösung veranlasst, theils darin, dass bei zu rascher Dampfbildung an der Oberfläche der Lösung die oberste Schicht stark concentrirt und dort gleichzeitig beim Verdampfen eine grosse Wärmemenge verbraucht wird. Kühlt sich dann eine Stelle an der Oberfläche unter den Uebersättigungspunkt ab, so beginnt die Ausscheidung der Krystalle. Die Oberfläche ist deshalb möglichst klein zu wählen.

7. War es in einem Kolben nicht gelungen, eine haltbare übersättigte Lösung zu gewinnen, war also trotz aller Vorsichtsmaassregeln nach kurzer Zeit Krystallisation eingetreten, so blieben meist auch alle weiteren Bemühungen mit dem gleichen Kolben resultatlos. Entweder besaßen die aus concentrirter Lösung bei höherer Temperatur ausgeschiedenen Krystalle, wie schon Haidinger¹⁾ gefunden, eine viel geringere Löslichkeit, oder es entwickelten sich, wie beim Kupfersulfat, Krystalle von so beträchtlicher Grösse, dass ihre wiederholte Lösung zu umständlich war.

8. Bei der Abkühlung der Kolben, welche mit Weinsteinlösungen gefüllt waren, wurde eine Ausdehnung beobachtet, so dass diejenigen Kolben, welche der Ausdehnung nicht genügend Raum boten, zersprangen.

Die Herstellung übersättigter Lösungen der gewählten 21 Salze gelang übereinstimmend mit den Angaben von Gernez,

1) Haidinger, Pogg. Ann. 6. p. 191. 1826.

indess war die Dauer ihrer Haltbarkeit, auf die es bei meinen Versuchen nicht minder ankam, eine sehr verschiedene.

Brechweinstein, Kupfersulfat, Kaliumdichromat, Ammoniumsulfat krystallisirten schon nach kurzer Zeit aus, ebenso Zinksulfat und Bariumchlorid; bei höheren Concentrationen Natriumchlorat. Alle Nitate mit Ausnahme von Bleinitrat lösten sich trotz dreistündigen Erhitzens auf 100° nicht vollständig, so dass wohl die in den Landolt'schen Tabellen mitgetheilten Zahlen für die sehr concentrirten Lösungen dieser Substanzen eine etwas zu grosse Löslichkeit angeben. Weniger concentrirte Lösungen glaubte ich nicht zur Untersuchung verwenden zu sollen; ich untersuchte deshalb auch diese Salze nicht.

Wenn Gernez's Lösungen längere Haltbarkeit als die meinigen zeigten, so ist der Grund darin zu suchen, dass er mit viel kleineren Mengen operirte, ein Umstand, der bekanntlich die Wahrscheinlichkeit der Krystallisation sehr verringert. Um den Einfluss der Beobachtungsfehler auf das Resultat der Messungen nicht allzu gross zu machen, hielt ich es aber für angezeigt, nicht unter ein anzuwendendes Volumen von 50 ccm herabzugehen.

Von den übrigen Salzen: Magnesiumsulfat, Kaliumsulfat, Natriumsulfat, Kaliumchlorat, Bleinitrat, Natriumacetat, Natriumtetraborat und den beiden Alaunen liessen sich mitunter selbst sehr concentrirte Lösungen tagelang aufbewahren. Auch ist zu bemerken, dass die wasserfrei krystallisirenden Salze Kaliumchlorat, Kaliumsulfat und Bleinitrat gleichfalls die Fähigkeit besitzen, übersättigte Lösungen zu bilden, was bis jetzt nur für Chlorkalium und Chlornatrium nachgewiesen wurde.¹⁾

Wenn ich endlich die beiden Alaune in meine Untersuchungen mit einzog, obgleich eine partielle Dissociation derselben in dieser stark concentrirten Lösung nicht mehr in Zweifel gezogen wird, so geschah dies in der Hoffnung, an Discontinuitäten in den Curven Anomalien für diese Salze zu erkennen.

1) D. Page u. A. D. Reightley, Jahresbericht für Chemie. 1872. p. 25. C. Bender, Wied. Ann. 22. p. 187. 1884.

Die Temperaturen der untersuchten Lösungen konnten zuweilen ganz bedeutend erniedrigt werden, ohne dass eine Ausscheidung der Krystalle beobachtet wurde. So blieben bei 80° gesättigte Boraxlösungen, ebenso bei 90—100° gesättigte Ammoniaklösungen selbst bei —15° ganz klar, während Kalialösungen bei dieser Temperatur reines Eis ausschieden. Da diese Eisnadeln bei gewöhnlicher Zimmertemperatur verschwanden, so ist damit ein weiterer experimenteller Beweis für die Richtigkeit der Thatsache gegeben, dass sich beim Gefrieren der Salzlösungen nicht Eis und Salz zusammen, sondern reines Eis ausscheidet.¹⁾

Nachdem die Auswahl unter den Salzen zu den eigentlichen, messenden Versuchen getroffen war, wurden die Lösungen in oben geschilderter Weise hergestellt. Die Mengenverhältnisse von Salz und Wasser ergeben sich dabei aus folgenden Wägungen, die auf 0,1 Milligramm genau waren:

War das Gewicht des Kölbchens k , des Salzes s , des Wassers w , des abgeschmolzenen Halses h , des Kolbens mit Lösung P , so folgte zur Controle hieraus $P = k + s + w - h$. Infolge der Verdampfung des Wassers während der Herstellung der Lösung änderte sich die Concentration nur verschwindend wenig; besondere Versuche ergaben einen Gewichtsverlust von nur 0,02% des Lösungsmittels. Doch wurde derselbe bei den Wägungen berücksichtigt.

Die Sättigungspunkte wurden den Landolt'schen Tabellen entnommen, soweit sie darin angegeben sind, die übrigen interpolirt und neben dem Salzgehalt, welcher stets in Prozenten der Lösung berechnet worden (1 Theil Salz in 100 Gewichtstheilen der Lösung), in die Tabellen eingetragen.

Methoden.

Die von mir zu den Messungen der specifischen Gewichte, specifischen Wärmen und Lösungswärmen angewandten Methoden waren folgende:

1) Rüdorff, Pogg. Ann. 114. p. 63. 1861 und 116. p. 55. 1862. Fritzsehe, Pet. Ak. Bull. 6. p. 385 und 495. 1863. Kries, Schweigg. Journ. 11. p. 26.

A. Specifische Gewichte. Ich füllte einen Kolben, dessen Hals ich, wie Fig. 1b zeigt, in eine längere, enge Röhre ausgezogen, mit entsprechend abgeschätzten Gewichtsmengen, so dass nach Herstellung der Lösung das Niveau in dieser Röhre z. B. bei *B* stand. Nachdem dasselbe bezeichnet war, brach ich die bei *A* ausgezogene Spitze ab, entleerte den Kolben und füllte ihn mit ausgekochtem, destillirtem Wasser bis zur Marke *B*. Nach abermaligem Wägen waren alle Daten zur Berechnung des specifischen Gewichts gegeben. Denn war das Gewicht des Glases *g*, mit Lösung *p'*, des Kolbens mit Wasser *q*, so folgte hieraus das spec. Gewicht *s* der Lösung:

$$s = \frac{p' - g}{q - g}.$$

Diese specifischen Gewichte beziehen sich, da die Kolben für beide Beobachtungen der Niveaus längere Zeit in Wasser von bestimmter Temperatur, die constant erhalten wurde, aufgestellt waren, selbstredend auf Wasser von dieser Temperatur, die auch in den Tabellen angegeben ist. Eine Reduktion der specifischen Gewichte auf Wasser von 4° konnte umgangen werden.

Die von mir nach dieser Methode erhaltenen Werthe stimmen sehr befriedigend mit anderweitig gefundenen überein. So gibt Thomsen¹⁾ für eine Lösung von essigsauerm Natron in 20 Molecülen Wasser das specifische Gewicht 1,0993 an, während ich 1,0985 fand mit einem Unterschiede von $d = 0,038$, der für die Berechnung der Molecularvolumina vollständig belanglos ist. Nicol's¹⁾ Angabe des specifischen Gewichts der Kaliumchloratlösung in 100 Mol. Wasser $s = 1,0412$ bei 20° stimmt fast genau mit meinem Resultate $s = 1,0418$ bei 15° überein. Weiter haben als specifische Gewichte der Natriumacetatlösungen von beigesetztem Prozentgehalt gefunden:

Gerlach ²⁾	Franz ²⁾	Bindel
1,047 (9%)	1,0538 (10%)	1,0442 (8,4%)
1,096 (18%)	1,1074 (20%)	1,0985 (18,6%)
1,1305 (24%)	1,1374 (25%)	1,1316 (23,3%)
1,167 (30%)	1,1706 (30%)	1,1718 (31,3%)

Auch diese Resultate stimmen sehr befriedigend überein.

1) Thomsen, Thermochem. Untersuch. I. Leipzig 1882.

2) Siehe Fresenius, Zeitschr. für analyt. Chemie. 1888. 3. Heft.

B. Specifische Wärmen. Zur Messung der specifischen Wärmen bediente ich mich des von Wüllner verbesserten Kopp'schen Verfahrens, indem ich durch eine möglichst rasche Ueberführung der Kolben aus dem Quecksilberbade in das Calorimeter und durch Einführung der die Strahlung eliminirenden Correctionsglieder die Nachtheile dieser Methode auf ein Minimum zu reduciren suchte.

Um in dem zur Erwärmung dienenden Quecksilberbade eine bestimmte Temperatur D zu erhalten, tauchte ich dasselbe in ein Oelbad, stellte das Ganze auf Sand und umgab dieses Wärmereservoir mit einer circa 5 cm dicken Baumwollschicht. Bei geeigneter Regulirung der zur Erhitzung des Sandbades dienenden Flamme gelang es mir, im Quecksilberbade eine beliebige Temperatur herzustellen und dieselbe stundenlang constant zu erhalten. Bei meinen Versuchen konnte ich nach $\frac{1}{4}$ stündigem Verbleiben des Kolbens im Bade annehmen, dass ein Ausgleich der Temperatur eingetreten war. Das verwendete Calorimeter war aus dünnstem Messingblech gefertigt, hatte ovalen Querschnitt und bei circa 250 ccm Inhalt ein Gewicht von nahezu 12 g. Es stand auf einer Pappscheibe mit 3 Korkspitzen in einem grösseren Messingcylinder, der seinerseits wiederum auf 3 Spitzen in einem doppelwandigen Cylinder von 20 cm Durchmesser und 25 cm Höhe aufgestellt war. Dieser grössere Messingcylinder fasste in seinen Zwischenwänden und Doppelboden mehrere Liter Wasser und war nach allen Seiten mit einer fingerdicken Filzschicht umgeben. Der Wasserwerth von Calorimeter und Rührer (dieser aus Kupfer und mit Ausschnitten versehen für Kolben und Thermometer) wurde anfänglich zu 3,229 g bestimmt, die allmählich eintretenden kleinen Gewichtsverluste aber stets berücksichtigt. Die Bestimmung der Wasserwerthe des Thermometers, der specifischen Wärmen von Glas, Messing und Kupfer geschah nach der Mischungsmethode, wie sie F. Kohlrausch in seinem „Leitfaden für praktische Physik“ angegeben hat. Das zu den calorimetrischen Messungen benutzte Thermometer war im Intervall von $10-30^{\circ}$ in Zwanzigstel Grade getheilt, so dass bei einiger Uebung mit der Lupe leicht $\frac{1}{200}^{\circ}$ abgelesen werden konnte. Dieses von Glasbläser Hildebrandt in Erlangen hergestellte Thermometer zeigte beim Vergleich mit einem als

richtig befundenen Normalthermometer eine constante Differenz von $+0,04^\circ$. Da das Normalthermometer im Quecksilberbade benutzt wurde, so musste diese Correctur stets berücksichtigt werden. Der Rührer wurde durch geeignete Vorrichtungen von aussen in Bewegung gesetzt.

Der Gang der Versuche war folgender:

Während der Kolben im Quecksilberbade auf eine bestimmte Temperatur gebracht wurde, wurde im Calorimeter eine bestimmte Wassermenge abgewogen, deren Temperatur um ungefähr ebensoviel unter derjenigen der Calorimeterumhüllung lag, als die durch einen Vorversuch bestimmte Endtemperatur sich darüber erhob. (Rumford'scher Kunstgriff.) Nachdem 6—10 Ablesungen von 30 zu 30 Secunden gemacht waren, wurde der Kolben, nachdem seine Temperatur im letzten Momente nochmals abgelesen war, aus dem daneben befindlichen, nur durch eine Strohmatten getrennten Quecksilberbade rasch in das Calorimeter gebracht und der Gang des Thermometers abermals von 30 zu 30 Secunden beobachtet, bis nach dem Ueberschreiten des Maximums die Temperaturabnahme constant geworden. Während der Notirung sämtlicher Ablesungen war der Rührer in gleichmässige Bewegung versetzt.

Bedeutet π den Wasserwerth des Kolbens, p das Gewicht der Lösung, θ die Anfangstemperatur des Kolbens, τ_0 die Anfangstemperatur des Wassers, t die gemeinschaftliche Endtemperatur, H den Gesamtwasserwerth von Wasser, Calorimeter, Thermometer und Rührer, so lässt sich nach Kopp¹⁾ die spezifische Wärme c der Lösung aus folgender Gleichung berechnen:

$$(\pi + pc) \left\{ \theta - t - \frac{v'}{t' - t} \cdot \left[\sum_1^{n-1} \tau + \frac{t_n + t_0}{2} - n\tau' \right] \right\} = \\ H \cdot \left\{ t - \tau_0 + \frac{v' - v}{t' - t} \cdot \left[\sum_1^{n-1} \tau + \frac{t_n + t_0}{2} - n\tau' \right] + nv \right\}.$$

Diese Methode, welche bei mässigem Erwärmen der Kolben vor ihrer Einführung in das Quecksilberbad verhältnissmässig wenig Zeit beansprucht, zeigte sich vollständig zuverlässig.

1) Siehe Wüllner's Experimentalphysik 3. p. 450.

Ein Beweis dafür ist, dass die mit Hülfe derselben gewonnenen Resultate mit denen Thomsen's recht gut übereinstimmen. Beispielsweise fand für eine Lösung von

	Thomsen	Bindel	Differenz
$\text{MgSO}_4 + 50 \text{ H}_2\text{O}$	0,857	0,857	0,000
$\text{MgSO}_4 + 20 \text{ H}_2\text{O}$	0,744	0,740	— 0,004
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 100 \text{ H}_2\text{O}$	0,933	0,934	+ 0,001

Schätze ich den grössten Fehler, der bei meinen Messungen möglich ist, auf den von Lüdeking¹⁾ angenommenen Gesamtfehler von 1,1% und nehme Thomsen's Angaben für richtig an, so erreichen die Differenzen (0%, 0,5%, 0,1%) den von Lüdeking angenommenen Fehler in keinem Falle.

C. Lösungswärme. Da es unmöglich ist, die Lösungswärmen bei der Bildung concentrirter und übersättigter Lösungen direct zu beobachten, theilte ich unter Zugrundelegung des thermochemischen Satzes, „dass die in einer Reihenfolge von Transformationen entwickelte Wärmemenge gleich ist der Summe der bei jeder einzelnen Transformation entwickelten Wärmemengen“, den Prozess in 2 Theile, indem ich eine gleiche verdünnte Lösung auf doppelte Weise herstellte:

1. durch Zerdrücken der mit der übersättigten Lösung gefüllten Kolben in einem bestimmten Quantum Wasser;

2. durch Auflösen der gleichen Salzmenge in der Summe der zur Herstellung der übersättigten Lösung nöthigen und der bei 1 zur Verdünnung verwendeten Wassermengen.

Bezeichnet man die gesuchte Lösungswärme von 1 Molecül Salz in n Molecülen Wasser mit L , die Verdünnungswärme dieser übersättigten Lösung in m Molecülen Wasser mit V , die Lösungswärme von 1 Molecül Salz in $(m + n)$ Molecülen Wasser mit L_1 , so entspricht obigem thermochemischem Satz die Gleichung

$$L + V = L_1;$$

daraus berechnet sich die gesuchte Lösungswärme:

$$L = L_1 - V.$$

Man erhält also die Lösungswärme bei der Bildung übersättigter Salzlösungen, wenn man von der Lösungswärme des Salzes

1) Lüdeking, Wied. Ann. 27. p. 72. 1886.

in einer grösseren Wassermenge diejenige Verdünnungswärme abzieht, welche man erhält, wenn man die übersättigte Lösung mit dem Reste der Wassermenge verdünnt.

Um die spezifische Wärme der verdünnten Lösung nicht für jeden Versuch von neuem bestimmen zu müssen, führte ich bei allen Versuchen mit demselben Salze den gleichen Endzustand herbei, so dass obige Grösse für dasselbe Salz denselben Werth hatte. Bezeichnet man nun die Temperatur des Salzes, bezw. der übersättigten Lösung mit t_a , die Temperatur des Lösungsmittels mit t_b , die gemeinschaftliche Endtemperatur mit t_c , das Gewicht Salz bezw. übersättigter Lösung mit a , das Gewicht Wasser im Calorimeter mit b , den Wasserwerth von Calorimeter, Thermometer, Rührer und Kolben mit w , die spezifische Wärme der verdünnten Lösung mit c , die Anzahl der gelösten Salzmoecüle a/M mit q , so besteht zwischen diesen Grössen und der bei der Lösung eines Moecüls Salz auftretenden Wärmetönung R die auch von Berthelot benutzte Relation:

$$R = \frac{[t_c - t_a] \cdot [(a + b) \cdot c + w] - [t_b - t_a] \cdot [b + w]}{q}.$$

Da der Zähler dieses Bruches sich für $t_b = t_a$, d. h. für den Fall, dass die Temperatur des Salzes, bezw. der übersättigten Lösung auch diejenige des Lösungsmittels ist, sich auf das erste Glied reducirt, die Formel auch nur unter dieser Voraussetzung in aller Strenge die wahre Wärmetönung eines Salzmoecüls für eine bestimmte Anfangstemperatur angibt, so zertrümmerte ich den Kolben im Lösungsmittel erst dann, wenn man annehmen konnte, dass in Folge der längeren Berührung beider ein Ausgleich der Temperaturen eingetreten war. Dann reducirt sich obige Gleichung auf:

$$R = \frac{[t_c - t_a] \cdot [(a + b) \cdot c + w]}{q}.$$

Zur Bestimmung der Lösungswärmen wurde das Salz getrocknet, fein pulverisirt durch ein Seidensieb laufen gelassen und in beliebiger Quantität in einem vorher gewogenen Glaskölbchen, wie sie zu meinen Versuchen überhaupt benutzt wurden, abgewogen. Hierauf wurde das Kölbchen zugeschmolzen und mit der berechneten Wassermenge in das Calorimeter ge-

bracht. Um nicht zu lange auf den Ausgleich der Temperaturen warten zu müssen, wurden die mit übersättigten Lösungen und die mit reinem Salz gefüllten Kölbchen in grösserer Anzahl in einem mit dem zu verwendenden Wasser gefüllten Gefässe aufbewahrt.

Um die eintretende Temperaturdifferenz ($t_c - t_a$) zu bestimmen, wurden die sehr dünnwandigen Kölbchen mit einem Messingstab, der gleichzeitig als Rührer diente, vorsichtig zerdrückt. Der Wasserwerth des Stabes war anfänglich 1,774 g und wurde bei jeder Versuchsreihe von neuem bestimmt. Eine Correction wegen der Strahlung und Ableitung anzubringen, war bei der Messung der Verdünnungswärmen nicht nöthig, da die Verdünnung fast momentan vollendet war, und die Anfangstemperatur mit derjenigen der Umgebung übereinstimmte.

Dagegen war eine die Strahlung und Leitung betreffende Temperaturcorrection bei der Ermittlung der Lösungswärmen erforderlich, da diese Vorgänge trotz feinsten Pulverisirung der Salze oft 1—1,5 Minuten in Anspruch nahmen. Zu diesem Zwecke wurde der Gang des Thermometers 4—5 mal je 30 Secunden vor der Lösung, je 30 Secunden während derselben und einige Male nach dem Maximum, das oft 30 Secunden constant blieb, beobachtet. Aus den der Lösung vorangehenden Beobachtungen liess sich die Temperatur im Moment des Zertrümmerns des Kolbens berechnen; die der Lösung folgenden Beobachtungen ergaben die während der Lösung anzubringende Correction.

Um meine Versuchsanordnung zu prüfen, wiederholte ich auch hier eine Reihe von Bestimmungen von Lösungs- und Verdünnungswärmen, die Thomsen bereits ausgeführt hatte. Ich stelle die Versuchsergebnisse, wie sie Thomsen und ich bei 18° erhalten, im folgenden zusammen:

A. Lösungswärmen:	Thomsen	Bindel
(MgSO ₄ + 7 H ₂ O) + 393 H ₂ O	— 3800	— 3819 } — 3815 — 3810 } — 1150 }
NaCl + 100 H ₂ O	— 1180	— 1166 } — 1162 — 1170 }
NaNO ₃ + 900 H ₂ O	— 5057 } — 5028 } — 5032 — 5012 }	— 5020 } — 5026 — 5032 }

B. Verdünnungswärmen:	Thomsen	Bindel
[MgSO ₄ + 20 H ₂ O] + 30 H ₂ O	+ 279	+ 290
[NaCl + 10 H ₂ O] + 40 H ₂ O	— 528	— 540
		— 532
[NaNO ₃ + 6 H ₂ O] + 19 H ₂ O	— 1131	— 1135
		— 1120
		— 536
		— 1127

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass meine Resultate unter sich und auch denjenigen Thomsen's gegenüber nicht mehr differiren als die Werthe Thomsen's selbst. Differenzen von diesem Betrag kommen aber bei den späteren theoretischen Betrachtungen überhaupt nicht mehr in Betracht.

Resultate.

1) Die für die specifischen Gewichte erhaltenen Resultate und eine Reihe daraus abgeleiteter Werthe gibt die Tabelle I, Columnne E. Nimmt man an, dass während der Lösung eine Contraction nicht eintritt, so lässt sich ihr specifisches Gewicht berechnen. Bezeichnet man mit u und u' die Volumina Salz und Lösungsmittel, mit σ und σ' die zugehörigen specifischen Gewichte, so besteht zwischen dem specifischen Gewichte der Lösung s' und denjenigen ihrer Bestandtheile die Beziehung:

$$s' = \frac{u\sigma + u'\sigma'}{u + u'}$$

oder, wenn das Lösungsmittel Wasser ist:

$$s' = \frac{u\sigma + u'}{u + u'}.$$

Löst man 1 Molecül Salz M in n Molecülen Wasser und bezeichnet mit a das specifische Gewicht des Salzes, so geht diese Formel über in:

$$s' = \frac{M + 18n}{\frac{M}{a} + 18n}.$$

Die so berechneten specifischen Gewichte sind in Columnne F eingetragen.

Betrachtet man aber nicht die beobachteten specifischen Gewichte s in ihrer Abhängigkeit von der in der Lösung befindlichen Wassermenge $18n$, sondern die Quotienten der-

selben in das jeweilige Moleculargewicht der Lösung, das sogenannte Molecularvolumen der Lösung:

$$v = \frac{M + 18n}{s}$$

und verzeichnet man die Zahl der Wassermoleküle als Abscisse, das jeweilige Molecularvolumen als Ordinate, so erhält man die in Fig. 2 mit *I*, *II* etc. bezeichneten Curven der Molecularvolumina. Dieselben sind augenscheinlich fast gerade Linien. Die Gleichung derselben habe ich den Tabellen angefügt und auch den in Columnne *K* eingesetzten Werthen der Molecularvolumina zu Grunde gelegt. Wenn im übrigen auch gerechte Zweifel hinsichtlich der Verwendbarkeit solcher Formeln über die gegebenen Grenzen hinaus obwalten, so habe ich doch durch Extrapolation das spec. Gewicht des wasserfreien, geschmolzenen Salzes berechnet und in Columnne *A* unter a_1 eingesetzt. Die Bedeutung der übrigen Columnnen dürfte aus den Ueberschriften leicht ersichtlich sein.

Tabelle I.

Formel, Moleculargewicht <i>M</i> , Spec. Gew. des festen wasserfr. Salzes a , Spec. Gew. des flüss. wasserfr. Salzes a_1	Gewichtstheile wasserfr. Salzes in 100 Gewichtstheilen d. Lösung	Temperatur, bei welcher die Lösung gesättigt ist	n	Beobachtetes spec. Gewicht s	Berechnetes spec. Gewicht s'	Contraction $\frac{s-s'}{s'}$	Molecularvolumen der Lösung v	Differenz gegen H_2O β	Nach d. Interpol. berechnt. Molecularvolumen v'	$v' - v$
<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>	<i>G</i>	<i>H</i>	<i>I</i>	<i>K</i>	<i>L</i>
MgSO_4	11,8	—	50	1,1253 ¹⁾	1,0790	1,0429	906	+ 6	905	— 1
(14°)	27,0	20°	18	1,2657	1,2020	1,0530	351	+ 27	351	± 0
$M = 120$	29,4	30°	16	1,2877	1,2242	1,0519	317	+ 29	316	— 1
$a = 2,65$	30,8	40°	15	1,3024	1,2370	1,0529	299	+ 29	299	± 0
(Clarke)	33,9	50°	13	1,3375	1,2675	1,0553	265	+ 31	265	± 0
$a_1 = 3,05$	35,7	60°	12	1,3598	1,2860	1,0574	247	+ 31	247	± 0
	37,7	70°	11	1,3845	1,3072	1,0591	230	+ 32	230	± 0

$$v' = 17,32n + 39,32.$$

Bemerkungen. Das Salz wurde gelöst, die Lösung filtrirt und eingedampft, im Luftbad langsam auf 260° erhitzt, pulverisirt und so lange im Luftbad bei 230° aufbewahrt, bis nach der Abkühlung im Exsiccator ein Gewichtsverlust nicht mehr constatirt werden konnte.

1) Thomsen's Beobachtungseresultat.

Formel, Moleculargewicht M , spec. Gew. des festen wasserf. Salzes d , spec. Gew. des flüss. wasserf. Salzes d_1	Gewichttheile wasserf. Salzes in 100 Gewichttheilen d. Lösung	Temperatur, bei welcher die Lösung gesättigt ist	n	Beobachtetes spec. Gewicht s	Berechnetes spec. Gewicht s'	Contraction $\frac{s}{s'}$	Molecularvolumen der Lösung v	Differenz gegen NH_4O β	Nach d. Interpol. berechn. Molecularvolumen v'	$v' - v$
A	B	C	D	E	F	G	H	I	K	L
KClO_3	6,37	17°	100	1,0418	1,0378	1,0039	1845	+45	1848	+ 3
(15°)	10,19	30°	60	1,0676	1,0618	1,0055	1126	+46	1126	± 0
$M = 122,5$	11,98	40°	50	1,0795	1,0734	1,0056	947	+47	947	± 0
$a = 2,331$	14,54	48°	40	1,0970	1,0905	1,0059	768	+48	768	± 0
(Clarke)	18,49	60°	30	1,1250	1,1180	1,0063	589	+49	589	± 0
$d_1 = 2,387$	25,39	75°	20	1,1777	1,1696	1,0070	410	+50	410	± 0

$$v' = 17,9175 n + 51,325.$$

Bemerkungen. Nicol fand für $\text{KClO}_3 + 100 \text{ H}_2\text{O}$ $s = 1,0412$ bei 20°. Weitere Bestimmungen liegen nicht vor.

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	8,4	—	200	1,0771	1,0694	1,0072	3650	+50	—	—
(18°)										
$M = 331$	37,9	25°	30	1,4854	1,4150	1,0498	586	+46	586	± 0
$a = 4,41$	42,3	40°	25	1,6045	1,4862	1,0796	487	+37	487	± 0
(Clarke)										
$d_1 = ?$	47,8	60°	20	1,6663	1,5868	1,0501	415	+55	415	± 0

$$v' = 0,55 n^2 - 10,33 n + 401,3. \quad (\text{Grenzen } 40-50\% \text{ Salzgehalt.})$$

Bemerkungen. Thomsen gibt für $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 200 \text{ H}_2\text{O}$ $s = 1,0771$ an. Gerlach findet für die 35% Lösung, die concentrirteste, die er untersucht, $s = 1,409$.

$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	8,35	—	50	1,0442	1,0278	1,0159	940	+40	940	± 0
(18°)										
$M = 82$	18,55	—	20	1,0985	1,0639	1,0090	402	+42	402	± 0
$a = 1,476$	23,30	—	15	1,1316	1,0816	1,0462	311	+41	312	+ 1
(Gerlach)										
$d_1 = 1,898$	31,30	40°	10	1,1718	1,1128	1,0530	224	+44	223	— 1

$$v' = 17,9444 n + 43,18.$$

Bemerkungen. Thomsen, Gerlach und Franz haben eine Reihe von Beobachtungen gemacht. Ersterer ging bis zu 18%, die beiden letzten bis zu 30% Salzgehalt.

1) Thomsen's Beobachtungsergebnis.

Formel, Moleculargewicht M , Spec. Gew. des festen wasserfr. Salzes a , Spec. Gew. des flüss. wasserfr. Salzes a_1	Gewichtshelle wasserfr. Salzes in 100 Gewichtstheilen d. Lösung	Temperatur, bei welcher die Lösung gesättigt ist	n	Beobachtetes spec. Gewicht s	Berechnetes spec. Gewicht s'	Contraction $\frac{s}{s'}$	Molecularvolumen der Lösung v	Differenz gegen H_2O β	Nach d. Interpol. berechn. Molecularvolumen v'	$v' - v$
<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>	<i>G</i>	<i>H</i>	<i>I</i>	<i>K</i>	<i>L</i>
$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$	5,85	17°	212	1,0570	1,0449	1,0116	3835	+19	3839	+4
(15°)	10,52	38°	112	1,0981	1,0837	1,0133	2052	+36	2051	-1
$M = 237$	12,52	45°	92	1,1184	1,1013	1,0156	1693	+37	1693	± 0
$a = 1,624$	15,46	55°	72	1,1494	1,1281	1,0189	1334	+38	1336	+2
(kryst.)	20,21	65°	52	1,2010	1,1742	1,0228	977	+41	978	+1
(Clarke)	29,15	82°	32	1,3012	1,2724	1,0226	625	+49	620	-5
$a_1 = 4,92$	37,44	93°	22	1,3898	1,3793	1,0077	456	+60	442	-14

$$v' = 17,883 n + 48,155.$$

Bemerkungen. Es liegen nur Bestimmungen der specifischen Gewichte von 1—6%-Lösungen von Gerlach vor. Da das specifische Gewicht des wasserfreien Salzes nicht bekannt ist, so musste den Berechnungen der Columnen F und G dasjenige des krystallisirten Salzes zu Grunde gelegt werden.

$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	6,33	16°	212	1,0650	1,0512	1,0131	3825	+9	3683	—
(16°)	11,35	35°	112	1,1204	1,0956	1,0227	2030	+14	1983	-47
$M = 258$	13,48	40°	92	1,1448	1,1157	1,0261	1672	+16	1643	-29
$a = 1,72$	16,60	50°	72	1,1826	1,1464	1,0316	1314	+18	1303	-11
(kryst.)	21,61	60°	52	1,2437	1,1993	1,0370	960	+24	962	+2
(Clarke)	30,94	80°	32	1,3476	1,2532	1,0754	619	+43	622	+3
$a_1 = 3,30$	39,45	88°	22	1,4357	1,4356	1,0000	456	+60	452	-4

$$v' = 17,005 n + 78,09. \quad (\text{Grenze } 16\text{--}40\% \text{ Salzgehalt.})$$

Bemerkungen. Diese Resultate reihen sich an die von Gerlach für 1—13%-Lösungen angegebenen specifischen Gewichte gut an. Der Berechnung der Columnen F und G ist vergleichshalber ebenfalls das specifische Gewicht des krystallisirten Salzes zu Grunde gelegt.

Die zunächst sich ergebenden Resultate vorstehender Tabelle sind folgende:

1. Die durch Extrapolation aus den linearen Gleichungen berechneten specifischen Gewichte a_1 der wasserfreien, geschmolzenen Salze in der Lösung sind durchweg grösser als diejenigen der wasserfreien Salze in festem Aggregatzustande und zwar vor allem in dem Fall, wo wahrscheinlich das Salz in der Lösung als Anhydrid enthalten ist; es deutet dies darauf hin, dass bei der Lösung auch das Salz eine ganz bedeutende Contraction erfährt.

2. Die Molecularvolumina der übersättigten Lösungen weichen von den Vol. der in Lösung befindlichen Wassermenge um Grössen ab, welche positiv sind, mit der Concentration wachsen und sich einem Maximum, dem Molecularvolumen des geschmolzenen, wasserfreien Salzes nähern.

3. Eine beachtenswerthe Uebereinstimmung zeigen die Molecularvolumina der einander entsprechenden Lösungen beider Alaune, wie auch ihre beiderseitigen Differenzen gegenüber dem Volumen des in Lösung befindlichen Wassers.

4. Das anomale Verhalten des Natriumacetats in Bezug auf das Ansteigen des Verhältnisses der gefundenen Dichtigkeit zur berechneten, wie es gewöhnlich bei wachsender Concentration beobachtet wird, entspricht dem sonstigen abweichenden Verhalten der Acetate. Die Thatsache, dass jenes Verhältniss bei beiden untersuchten Alaunen in den concentrirtesten Lösungen wiederum abnimmt, deutet auf besondere Vorgänge im Innern der stark übersättigten Lösungen der Doppelsalze hin. Darauf werde ich später zurückkommen.

Wie unter 2 erwähnt, nähern sich die Differenzen der Molecularvolumina der Salzlösung gegenüber dem Volumen der in Lösung befindlichen Wassermenge einer Grenze. Es hat nun Groshans¹⁾ auf eine andere Weise diesen Grenzwert bestimmt, indem er nachwies, dass derselbe sich nahezu als Summe zweier Constanten betrachten lässt, deren eine der Basis, deren andere der Säure entspricht. Schliesst man aus den Volumen auf die Dichten, so ergibt sich das schon früher von Valson²⁾ zunächst für sehr verdünnte Lösungen aufgestellte Gesetz der Moduln. Dasselbe sagt aus, dass bei Lösungen, die auf 1 Liter Wasser ein Grammäquivalent Salz

1) Groshans, Wied. Ann. 20. p. 492. 1883.

2) Valson, Compt. rend. 73. p. 441. 1871.

gelöst enthalten, die Unterschiede der specifischen Gewichte gleich sind für je 2 Lösungen, welche zwei bestimmte Basen, verbunden mit derselben Säure, oder welche 2 Säuren, verbunden mit derselben Basis, enthalten. Will man nach diesem Satze die Dichte einer Salzlösung finden, so addirt man zu einem Ausgangswerth zwei Zahlen, von denen die eine durch die Basis, die andere durch die Säure bestimmt ist. Diese Zahlen nennt Valson: „Moduln“. Er geht von der Dichte $\delta = 1,015$ der Lösung des Chlorammoniums, die das kleinste specifische Gewicht hat, aus.

Diesen Satz hat Bender¹⁾ für Lösungen, die bis zu höchstens 4 Aequivalente Salz enthalten, erweitert. Nach Bender erhält man annähernd die Dichte einer beliebigen Lösung, welche μ Aequivalente im Liter enthält, wenn man zur Dichte der gleichconcentrirten Salmiaklösung die mit μ multiplicirten Moduln des Salzes hinzufügt.

Da meine übersättigten Lösungen bis zu 5 Aequivalenten Salz enthalten, so habe ich die von Valson und Bender aufgestellten Sätze an meinen Resultaten geprüft. Dabei musste ich von Lösungen ausgehen, welche auf 1 Liter Wasser ein oder mehrere Grammäquivalente Salz enthielten und die der Dichtigkeit derselben entsprechenden specifischen Gewichte gleich concentrirter Salmiaklösungen aus den gegebenen interpoliren. Die Rechnung ist eine sehr einfache, da die specifischen Gewichte der Salmiaklösungen der lösenden Wassermenge direct proportional sind.

Die zu den Berechnungen der specifischen Gewichte der Lösungen von Magnesiumsulfat, Bleinitrat und Natriumacetat nöthigen von Valson und Bender aufgestellten Moduln sind bei 18° folgende:

	Na	$\frac{1}{2}$ Mg	$\frac{1}{2}$ Pb	NO ₃	$\frac{1}{2}$ SO ₄	C ₂ H ₃ O ₂
Valson:	0,025	0,020	0,103	0,015	0,020	—
Bender:	0,0235	0,022	0,1087 ²⁾	0,016	—	0,015

Die von mir danach berechneten specifischen Gewichte genannter Salzlösungen sind mit den direct beobachteten in folgender Tabelle zusammengestellt:

1) Bender, Wied. Ann. **20**. p. 574. 1883.

2) Bei 15°.

Lösung	Berechnetes spec. Gewicht	Wirkliches spec. Gewicht	Differenz
	Bei 18°	Bei 14°	
MgSO ₄ + 50 H ₂ O	1,11	1,12	— 0,01
MgSO ₄ + 15 H ₂ O	1,34	1,30	+ 0,04
MgSO ₄ + 11 H ₂ O	1,47	1,38	+ 0,09
	Bei 18°	Bei 18°	
Pb(NO ₃) ₂ + 200 H ₂ O	1,07	1,07	± 0
Pb(NO ₃) ₂ + 30 H ₂ O	1,47	1,48	— 0,01
Pb(NO ₃) ₂ + 25 H ₂ O	1,57	1,60	— 0,03
Pb(NO ₃) ₂ + 20 H ₂ O	1,69	1,67	+ 0,02
	Bei 15°	Bei 18°	
NaC ₂ H ₃ O ₂ + 50 H ₂ O	1,05	1,04	+ 0,01
NaC ₂ H ₃ O ₂ + 20 H ₂ O	1,15	1,10	+ 0,05
NaC ₂ H ₃ O ₂ + 15 H ₂ O	1,20	1,13	+ 0,07
NaC ₂ H ₃ O ₂ + 10 H ₂ O	1,30	1,17	+ 0,13

Die Differenzen sind, abgesehen von dem Einfluss der Temperatur, meist so gering, dass die Uebereinstimmung, soweit sie überhaupt zu erwarten war, wohl erreicht ist. Das essigsaure Natron zeigt auch hier in den concentrirtesten Lösungen ein etwas abweichendes Verhalten.

2. Für die specifischen Wärmen ergaben sich Resultate, die in analoger Weise, wie es mit den specifischen Gewichten geschehen ist, in Tabelle II zusammengestellt sind. Darin ist c' eine specifische Wärme, wie sie sich aus den Gewichtsmengen und specifischen Wärmen der Bestandtheile der Lösung nach der Regnault'schen Gleichung berechnen lässt:

$$c' = \frac{p \cdot k + p_1 k_1}{p + p_1},$$

wenn die Gewichtsmengen von Salz und Lösungsmittel mit p und p_1 , ihre specifischen Wärmen entsprechend mit k und k_1 bezeichnet werden.

Column G der Tabelle II enthält die Molecularwärme der Lösung w . Dieselbe ist gleich dem Product des Moleculargewichts der Lösung und ihrer specifischen Wärme:

$$w = (M + 18 n) \cdot c.$$

Column H zeigt den Ueberschuss der Molecularwärme des Lösungsmoleculs über diejenige der in Lösung auf 1 Mol. Salz kommenden n Wassermoleculs.

Trägt man die jeweils verwendete Anzahl Wassermoleküle (n) als Abscissen, die zugehörigen Molecularwärmen der Lösung als Ordinaten auf, so erhält man die in beigegebener Tafel Fig. 1 mit I, II, III . . . bezeichneten Curven. Sie lassen sich meist durch eine lineare Gleichung ausdrücken. Diese Gleichungen habe ich den einzelnen Abschnitten der Tabelle angefügt, die Werthe der Molecularwärmen w' daraus berechnet und sammt ihren Differenzen gegenüber den wahren Molecularwärmen in Columnne I und K eingetragen. In Columnne L endlich ist angegeben, ob die Molecularwärme der Lösung grösser oder kleiner ist als die Summe S der Molecularwärmen $w_1 + w_2$ der Bestandtheile.

Die Bedeutung der übrigen Columnen ist leicht ersichtlich.

Tabelle II.

Formel, Moleculargewicht, Spec. Wärme <i>b</i> des festen wasserf. Salzes	Gewichttheile wasserf. Salzes in 100 Gewichttheilen der Lösung	<i>n</i>	Beobachtete spec. Wärme <i>c</i>	Berechnete spec. Wärme <i>c</i>	<i>c</i>	Molecularwärme <i>w</i>	Differenz gegen H_2O <i>a</i>	Molecularwärme <i>w'</i> nach der Interpol.-Formel	$w' - w$	Bemerkungen
<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>	<i>G</i>	<i>H</i>	<i>I</i>	<i>K</i>	<i>L</i>
MgSO_4	11,8	50	0,857	0,909	0,943	874	-26	886	+12	} $w < S$
$M = 120$	27,0	18	0,730	0,791	0,923	324	± 0	324	± 0	
$b = 0,225$	29,4	16	0,709	0,772	0,918	289	+1	289	± 0	
	30,8	15	0,697	0,762	0,915	272	+2	272	± 0	
	33,9	13	0,669	0,737	0,908	237	+3	237	± 0	
(Pape)	35,7	12	0,652	0,723	0,902	219	+3	219	± 0	
	37,7	11	0,633	0,708	0,894	201	+3	201	± 0	
$w' = 17,86 n + 8,338. (18 \equiv n \equiv 11.)$										

Bemerkungen. Thomsen und Marignac haben die spezifische Wärme der Lösung $\text{MgSO}_4 + 20, 50, 100, 200 \text{ H}_2\text{O}$ bestimmt.

KClO_3	6,37	100	0,915	0,949	0,964	1760	-40	1760	± 0	} $\begin{matrix} w \\ S \end{matrix}$
$M = 122,5$	10,19	60	0,869	0,918	0,947	1045	-35	1048	+ 3	
$b = 0,194$	11,98	50	0,847	0,903	0,938	867	-33	870	+ 3	
	14,54	40	0,819	0,883	0,927	690	-30	692	+ 2	
(Kopp)	18,49	30	0,778	0,851	0,914	515	-25	514	- 1	
	25,39	20	0,715	0,795	0,899	345	-15	336	- 9	
$w' = 17,8 n - 20. \quad (100 \equiv n \equiv 20.)$										

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	8,4	200	0,919	0,925	0,993	3612	+12	—	—	} $w < S$
$M = 331$	37,9	30	0,646	0,662	0,976	562	+22	562	± 0	
$b = 0,11$	42,3	25	0,603	0,624	0,966	471	+21	471	± 0	
(Kopp)	47,8	20	0,569	0,574	0,992	393	+33	393	± 0	

$$w' = 0,268 n^2 + 3,54 n + 214,9.$$

Formel, Molecu- lar-gewicht, spec. Wärme b des festen wasserfr. Salzes	Gewichtstheile wasserfr. Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung	n	Beobachtete spec. Wärme c	Berechnete spec. Wärme c'	c c'	Molecularwärme w	Differenz gegen H_2O a	Molecularwärme w' nach der Interpol.-Formel	$w' - w$	Bemerkungen.
A	B	C	D	E	F	G	H	I	K	L
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	8,35	50	0,938	0,942	0,996	921	+ 21	919	- 2	$\left\{ \begin{array}{l} w < s \\ w > s \end{array} \right.$
$M = 82$	18,55	20	0,870	0,871	0,999	385	+ 25	391	+ 6	
$b = 0,303$	23,30	15	0,855	0,837	1,045	301	+ 31	303	+ 2	
(Gerlach)	31,30	10	0,818	0,782	1,046	214	+ 34	215	+ 1	

$$w' = 17,6 n + 39.$$

Bemerkungen. Marignac und Thomsen haben Lösungen mit 20, 50, 100, 200 H_2O auf ihre spezifische Wärme untersucht.

$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$	5,85	212	0,942	0,954	0,988	3819	+ 3	3782	- 37	$\left\{ \begin{array}{l} w < s \\ w > s \end{array} \right.$
	10,52	112	0,901	0,917	0,983	2030	+ 14	2022	- 8	
	12,52	92	0,883	0,907	0,974	1672	+ 16	1680	+ 8	
$M = 237$	15,46	72	0,858	0,878	0,977	1316	+ 20	1318	+ 2	
	20,21	52	0,821	0,841	0,977	963	+ 27	966	+ 3	
$b = ?$	29,15	32	0,752	0,770	0,972	611	+ 35	614	+ 3	
	37,44	22	0,691	0,705	0,981	437	+ 41	438	+ 1	

$$w' = 17,6 n + 50,2.$$

Bemerkungen. Der berechneten spezifischen Wärme c' ist die aus der Interpolationsformel berechnete spezifische Wärme des geschmolzenen Alauns 0,212 zu Grunde gelegt.

$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	6,33	212	0,943	0,954	0,989	3842	+ 26	3791	- 51	$\left\{ \begin{array}{l} w < s \\ w > s \end{array} \right.$
	11,35	112	0,902	0,917	0,983	2051	+ 35	2036	- 15	
	13,48	92	0,885	0,902	0,982	1693	+ 37	1685	- 8	
$M = 258$	16,60	72	0,860	0,879	0,979	1336	+ 40	1334	- 2	
	21,61	52	0,822	0,843	0,976	981	+ 45	983	+ 2	
$b = ?$	30,94	32	0,757	0,775	0,977	631	+ 55	632	+ 1	
	39,45	22	0,714	0,713	1,000	467	+ 71	456	- 11	

$$w' = 17,55 n + 70.$$

Bemerkungen. Zur Berechnung der spezifischen Wärme c' dient gleichfalls die aus der Formel berechnete spezifische Wärme des geschmolzenen Alauns = 0,271.

Betrachtet man die Resultate im allgemeinen, so findet man:

1. Die gefundene spezifische Wärme ist auch bei diesen äusserst concentrirten Lösungen stets kleiner als die berechnete, wie das schon Person¹⁾ bei verdünnten Lösungen beobachtet.

1) Person, Ann. de chim. et de phys. 3. p. 33. 1851.

2. Auch der Regnault'sche Satz, dass die specifischen Wärmen mit zunehmender Dichtigkeit kleiner werden, gilt für übersättigte Salzlösungen.

3. Die von früheren Autoren ausnahmslos constatirte Thatsache, dass die Molecularwärme der Lösung geringer ist als die Summe der Molecularwärmen der Bestandtheile, erleidet bei den stärker übersättigten Natriumacetatlösungen eine Ausnahme.

4. Die grosse Aehnlichkeit der Curven der Molecularvolumina und der Molecularwärmen, die ausnahmslos durch parallele Verschiebung in einander übergehen, — wie sie auch Gerlach¹⁾ einmal gegenseitige Spiegelbilder genannt hat —, zeigt den innigen Zusammenhang dieser Eigenschaften der Lösungen selbst in den stärksten Concentrationen, wie ja diese gegenseitige Abhängigkeit von spec. Wärme und spec. Gewicht für verdünnte Lösungen längst constatirt ist.²⁾

5. Das Salz ist nach der Ansicht der meisten Physiker³⁾ in den Lösungen locker an Wassermolecüle gebunden, und die zugeführte Wärmemenge wird zum Theil zur Aufhebung dieser Verbindung resp. zur Verwandlung von Krystallwasser in Lösungswasser verbraucht. Wie Pagliani zeigt, ist der Hydratationsgrad des Salzes nicht bloß von der Natur desselben und der Concentration der Lösung, sondern auch von der Temperatur abhängig, sodass für diejenigen Salze, welche bei gewöhnlicher Temperatur mit einer bestimmten Zahl Wassermolecüle krystallisiren, der Hydratationsgrad wenigstens für mässig verdünnte Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur durch diese Zahl gegeben ist. Ich habe nun allerdings die Temperatur nicht variirt, Pagliani auch nur in sehr engen Grenzen; bei der starken Aenderung der Concentration aber gelange ich zu der schon von anderen Autoren⁴⁾ gemachten Annahme, dass die Aenderung der Concentration Dissociation in den Lösungen

1) Gerlach, Zeitschr. f. analyt. Chemie. 26. p. 494. 1887.

2) Gerlach, Zeitschr. f. analyt. Chemie. 27. p. 354. 1888.

3) Pagliani, Atti della R. Acc. delle Sc. 16. p. 17. 1881; Beibl. 6. p. 16. 1882.

4) E. Wiedemann, Wied. Ann. 18. p. 608. 1885. Favre und Valson, Compt. rend. 77. p. 577. 1873. De Coppet, Ann. de chim. et de phys. (4) 23. p. 386. 1871. Wagner, Wied. Ann. 18. p. 286. 1883.

hervorruft. Denn, während Pagliani beispielsweise für Bittersalzlösungen die Molecularwärmen durch die Gleichung darstellt:

$$w = 100 + 18(n - 7)$$

innerhalb der Grenzen:

$$35 < n < 200$$

also annimmt, dass sich in diesen schwächeren Lösungen um 1 Molecül Salz 7 Wassermolecüle gruppiren, komme ich, wenn ich meine Gleichung: $w' = 17,86n + 8,338$ angenähert schreibe:

$$w' = 100 + 18(n - 5)$$

zu der Vermuthung, dass in den von mir untersuchten concentrirteren Bittersalzlösungen das Hydrat 5 Molecüle Wasser enthält für:

$$11 < n < 18.$$

Es dürfte demnach der Schluss gerechtfertigt sein, dass in Magnesiumsulfatlösungen sich 7, 6 und 5 Wassermolecüle um das Salz molecül gruppiren, je nachdem das Salz molecül in 200 bis 35, 35 bis 18, 18 bis 11 Wassermolecülen gelöst ist. Ich habe die Molecularwärmen unter dieser Annahme aus der Gleichung

$$w' = 100 + 18.(n - 5)$$

berechnet und vergleichshalber mit den experimentell gefundenen in folgender Tabelle zusammengestellt. Die daraus sich ergebende Differenz ist vielleicht auf die Existenz von Salz mit weniger Hydratwasser neben solchem mit mehr Hydratwasser zurückzuführen.¹⁾

<i>n</i>	Wahre Molecular- wärme <i>w</i>	Berechnete Molecular- wärme <i>w'</i>	<i>w' - w</i>
18	324	334	+ 10
16	289	298	+ 9
15	272	280	+ 8
13	237	244	+ 7
12	219	226	+ 7
11	201	208	+ 7

$$w' = 100 + 18.(n - 5)$$

3. Für diejenigen Wärmemengen, welche beim Lösungsvorgang frei, bezw. absorbirt werden, habe ich in der Einleitung eine Erläuterung der Methode gegeben, nach welcher diese

1) Volkmann, Wied. Ann. 17. p. 353. 1882.

Wärmetönungen der concentrirten Salzlösungen indirect gefunden werden können. Ich lege nun durch ein Zahlenbeispiel die Art der Rechnung klar:

Eine übersättigte Lösung von Magnesiumsulfat, die 20 Wasser enthielt, wurde mit 30 Wasser verdünnt und dabei das Freiwerden von: $V = +181$ Grammcalorien beobachtet. Ergab sich nun als Lösungswärme von 1 Magnesiumsulfat in 50 Wasser: $L_1 = +5287$, so war durch Differenz: $L = L_1 - V = +5106$ die Lösungswärme von 1 Magnesiumsulfat in 20 Wasser bestimmt.

Die auf diese Weise berechneten Wärmetönungen sind in Tabelle III zusammengestellt. Darin enthält Columnne *A* den Namen des Salzes *S*, von welchem 1 Molecül gelöst ist; *B* die Zahl der lösenden Wassermoleküle; *C* die auf 100 Gewichtstheile Lösung kommende Gewichtsmenge wasserfreien Salzes; *D* die Zahl der Wassermoleküle σ , welche mit 1 Mol. Salz immer die gleich verdünnte Lösung als Endresultat ergab; *V* die Verdünnungswärme der übersättigten Lösung, wenn sie mit $(\sigma - n)$ Wasser verdünnt wurde (dieselbe ist zugleich für $n = \sigma$ die Lösungswärme von 1 Molecül Salz in $\sigma = n$ Wasser); *L* die Lösungswärme von 1 Molecül Salz in *n* Wasser; *G* die beobachtete spezifische Wärme der Lösung; *H* das beobachtete spezifische Gewicht der Lösung.

Aus nachstehender Tabelle und Fig. 3 ergeben sich folgende Sätze:

1) Die Lösungswärmen nehmen mit der Wassermenge ab, wenn wasserfreie Salze gelöst werden.¹⁾ Dabei ist es gleichgültig, ob das Salz wasserfrei krystallisirt oder vor der Lösung entwässert war.

2) Die Lösungswärmen nehmen mit abnehmender Wassermenge zu, wenn Salze, welche mit Krystallwasser krystallisiren, gelöst werden.

3) Die wasserfrei krystallisirenden Salze zeigen negative Verdünnungswärmen.

4) Die mit Wasser krystallisirenden Salze zeigen positive Verdünnungswärmen, gleichviel, ob sie bereits mit oder ohne Krystallwasser gelöst waren.

1) Person, Ann. de chim. et de phys. (3) 33. p. 437. 1851. Winkelmann, Pogg. Ann. 149. 5. p. 1. 1873.

Tabelle III.

Salz S	n	% Salz	σ	$[S + n H_2 O]$ $+ (\sigma - n) H_2 O$	$S + n H_2 O$	c	s
A	B	C	D	V	L	G	H
MgSO ₄ 120 16—17°	50	11,8	50	$L_1 = +5287$	+ 5287	0,857	1,1253
	20	25,0		+ 181	+ 5106	0,740	1,2468
	18	27,0		+ 246	+ 5041	0,730	1,2657
	16	29,4		+ 300	+ 4987	0,709	1,2877
	15	30,8		+ 345	+ 4942	0,697	1,3024
	13	33,9		+ 514	+ 4773	0,669	1,3375
	12	35,7		+ 563	+ 4724	0,652	1,3598
	11	37,7		+ 670	+ 4617	0,633	1,3845
KClO ₃ 122,5 20°	100	6,37	100	$L_1 = -6820$	— 6820	0,915	1,0418
	60	10,19		— 363	— 6457	0,869	1,0676
	50	11,98		— 403	— 6417	0,847	1,0795
	40	14,54		— 537	— 6283	0,819	1,0970
	30	18,49		— 654	— 6166	0,778	1,1250
	20	25,39		— 812	— 6008	0,715	1,1777
Pb(NO ₃) ₂ 331 14—15°	200	8,4	200	$L_1 = -7104$	— 7104	0,919	1,0771
	30	37,9		— 2600	— 4504	0,646	1,4854
	25	42,3		— 2858	— 4246	0,603	1,6045
	20	47,8		— 3018	— 4086	0,569	1,6663
NaC ₂ H ₃ O ₂ + 3 H ₂ O 136 21°	47	8,35	47	$L_1 = -4794$	— 4794	0,938	1,0442
	17	18,55		+ 132	— 4926	0,870	1,0985
	12	23,30		+ 174	— 4968	0,855	1,1316
	7	31,30		+ 428	— 5222	0,818	1,1718
NH ₄ Al(SO ₄) ₂ + 12 H ₂ O 453 20°	200	5,85	200	$L_1 = -7994$	— 7994	0,942	1,0570
	100	10,52		+ 132	— 8126	0,901	1,0981
	80	12,52		+ 208	— 8202	0,883	1,1184
	60	15,46		+ 283	— 8277	0,858	1,1494
	40	20,21		+ 478	— 8472	0,821	1,2010
	20	29,15		+ 1089	— 9083	0,752	1,3012
	10	37,44		+ 2633	— 10627	0,691	1,3898
KAl(SO ₄) ₂ + 12 H ₂ O 474 20°	200	6,33	200	$L_1 = -3600$	— 3600	0,943	1,0650
	100	11,35		+ 67	— 3667	0,902	1,1204
	80	13,48		+ 121	— 3721	0,885	1,1448
	60	16,60		+ 158	— 3758	0,860	1,1826
	40	21,61		+ 394	— 3994	0,822	1,2437
	20	30,94		+ 886	— 4486	0,757	1,3476
	10	39,45		+ 4154	— 7754	0,714	1,4357

Eine Scheidung der Salze in solche mit positiver und solche mit negativer Lösungswärme vorzunehmen, dafür bietet die Tabelle keine Anhaltspunkte. Der Lösungsprocess ist ein sehr complicirter Vorgang, bei welchem, durch verschiedene Umstände bedingt, theils positive, theils negative Wärmemengen

auftreten. Je nachdem die einen oder die anderen überwiegen, wird das Gesamteresultat positiv oder negativ.

Diese einzelnen Vorgänge, wie sie Gerlach¹⁾ so übersichtlich, als es bis jetzt möglich ist, zusammengestellt, lassen bei Betrachtung vorliegender Resultate folgende weitere Schlüsse zu:

5) Bei der Lösung entwässerter Salze findet eine Anziehung des gelösten Salzes zum Wasser statt; bei dieser Wasseraufnahme des Salzes concentrirt sich die Lösung, womit eine Temperaturerhöhung verbunden ist. Diese überwiegt die Temperaturerniedrigung, welche durch die beim Uebergang des Salzes aus dem festen in den flüssigen Aggregatzustand eintretende Wärmeabsorption und die bei vorkommendem chemischen Process verbrauchte Wärme hervorgerufen wird.

6) Da bei der Lösung der übrigen Salze negative Lösungswärmen beobachtet wurden, ist anzunehmen, dass die beim Uebergang des Salzes vom festen zum flüssigen Zustand verbrauchte Wärme den Hauptbestandtheil an dem Gesamteresultate der Lösungswärme ausmacht.

7) Da die Molecularwärmen der Lösungen von Magnesiumsulfat, Kaliumchlorat und Bleinitrat, wie auch der weniger concentrirten Natriumacetatlösungen geringer sind, als die jeweiligen Summen der Molecularwärmen der Bestandtheile vor dem Acte der Lösung, muss in diesen Fällen Wärme frei werden.

8) In den höheren Concentrationen der Natriumacetatlösungen zeigt sich die umgekehrte Erscheinung.

9) Die beiden Alaunlösungen zeigen eine so schnelle Steigerung der positiven Verdünnungswärmen, dass ausser den genannten Einflüssen noch andere Ursachen bei der Verdünnung der concentrirten Lösungen als mitwirkend gedacht werden müssen. Rüdorff hat neuerdings die Doppelsalze hinsichtlich der Dissociation untersucht und gefunden, dass die Dissociation in gesättigten Lösungen stark abnimmt. Ostwald sucht freilich die Beobachtungen von Rüdorff anders zu erklären.

Auch Ingenhøes²⁾ constatirt bei verdünnten Lösungen

1) Gerlach, *Zeitschr. für analyt. Chemie.* 27. p. 354. 1888.

2) Ingenhøes, *Chem. Ber.* 12. p. 1678—1684. 1879; *Beibl.* 4. p. 231. 1888.

Zersetzung, bei concentrirten Doppelsalzbildung, wie auch Hittorf¹⁾ schliesst, dass mit der Vermehrung des Lösungswassers die Zersetzung in die beiden einfachen Salze fortschreitet. Endlich fand auch E. Klein²⁾ durch Versuche über das electrische Leitungsvermögen, dass die Zersetzung mit der Verdünnung steigt. Der Zerfall der Doppelsalze bei Verdünnung der stark übersättigten Lösung würde nun eine bedeutende Wärmeabsorption zur Folge haben. Ich habe bei der Verdünnung der concentrirtesten Alaunlösungen beträchtliche Wärmeentwicklung beobachtet. Dies dürfte daher rühren, dass in den stark übersättigten Lösungen der Alaunmoleculé noch Doppelsalze enthalten sind, während diese in den verdünnteren in Aluminiumsulfat und Kaliumsulfat etc. zerfallen sind. Die bei diesem Zerfall gebundene Wärme ist aber beträchtlich kleiner als diejenige, welche der Lösungswärme von Aluminiumsulfat und Kaliumsulfat für sich entspricht.

Eine wichtige Grundlage zur Beurtheilung des Zustandes, in welchem sich das Salz in Lösung befindet, ob insbesondere das Salz als Hydrat oder als Anhydrid in der Lösung enthalten ist, bietet das Verhältniss des beobachteten Molecularvolumens zu dem hypothetischen Gesamtvolumen, d. h. zu dem Volumen der Lösung, das aus demjenigen der Bestandtheile, Salz und Wasser, unter der Annahme, dass keine Contraction stattfindet, berechnet werden kann.

Wie nun Herr E. Wiedemann³⁾ gezeigt hat, dass das Salz nicht mit der ihm im freien Zustande eigenthümlichen specifischen Wärme in der Lösung enthalten sein kann, so lässt sich leicht beweisen, dass das gelöste Salz allmählich auch sein specifisches Gewicht ändert.

Angenommen, Salz und Wasser treten mit den ihnen im freien Zustande zukommenden specifischen Gewichten γ und 1 in die Lösung ein, und x Volumtheile Salz seien mit 1 Volumtheil Wasser in dem Volumen $x + 1$ Lösung vorhanden, deren specifisches Gewicht $s = 1 + q$ sei, so besteht die Gleichung:

1) Hittorf, Pogg. Ann. 106. p. 525. 1879.

2) E. Klein, Wied. Ann. 27. p. 151. 1886.

3) E. Wiedemann, Wied. Ann. 18. p. 608. 1885.

$$(x + 1) (1 + \varphi) = x. \gamma + 1$$

oder:

$$\gamma = 1 + \varphi. \frac{x + 1}{x}.$$

Soll γ also constant bleiben, so müsste φ proportional mit $x/(x+1)$ wachsen. Dass dies nicht der Fall ist, zeigen die in folgender Tabelle beispielsweise für das Magnesiumsulfat zusammengestellten Werthe von γ .

n	Gewichtstheile Salz in 1 Gewichtstheil Wasser	Volumentheile Salz in 1 Volumentheile Wasser	Specificches Gewicht s der Lösung	φ	$\varphi \cdot \frac{1+x}{x}$	γ	$18 n \varphi$	$18 n \varphi \frac{x}{x-1}$
A	B	C	D	E	F	G	H	I
50	2,40	6,36	1,1253	0,1253	0,1450	1,1450	112,77	196,0
18	6,67	17,67	1,2657	0,2657	0,2800	1,2800	86,09	164,8
16	7,50	19,88	1,2877	0,2877	0,3007	1,3007	82,86	161,2
15	8,00	21,20	1,3024	0,3024	0,3152	1,3152	81,65	160,5
13	9,23	24,46	1,3375	0,3375	0,3514	1,3514	78,98	159,4
12	10,00	26,50	1,3598	0,3598	0,3713	1,3713	77,72	159,6
11	10,91	29,15	1,3845	0,3845	0,3950	1,3950	76,13	159,4

Wir ersehen aus dieser Tabelle, dass das specifische Gewicht des Salzes in den Lösungen um so grösser ist, je concentrirter dieselben sind. Für die concentrirteste Lösung, das reine, geschmolzene Salz, würde sich eine grössere Dichte berechnen, als für das feste Salz.

Ob ferner das Molecularvolumen der wässerigen Salzlösungen:

$$\frac{M + 18 n}{s} = \frac{M + 18 n}{1 + \varphi}$$

kleiner oder grösser ist als das Volumen des Lösungsmittels, ergibt uns die Gleichung

$$18 n + \beta = \frac{M + 18 n}{1 + \varphi},$$

in welcher:

$$\beta = \frac{M - 18 n}{1 + \varphi}$$

die in Tabelle I Columnne I enthaltenen Werthe dieser Differenz angibt. Diese Differenz β wird zu Null, wenn:

$$18 n \varphi = M.$$

Der Unterschied des beobachteten Molecularvolumens gegen das hypothetische Gesamtvolumen der Lösung:

$$\beta_1 = \frac{M + 18n}{s} - \left[18n + \frac{M}{a} \right]$$

wird Null für:

$$M = 18n \cdot a \cdot \frac{s-1}{a-s} \text{ resp. } M = 18n\varphi \cdot \frac{a}{a-s}.$$

Aus diesen in vorstehender Tabelle eingesetzten Werthen von $18n\varphi$ und $18n\varphi \cdot a/(a-s)$ ergeben sich für das Magnesiumsulfat folgende Resultate:

1. Der Zustand, in welchem das Molecularvolumen der Lösung dasjenige des Lösungsmittels ist, ist bei einer Lösung von 1 $MgSO_4$ in 50 H_2O nahezu erreicht; bei wachsender Verdünnung wird die Aenderung β negativ.

2. Das Molecularvolumen differirt von dem hypothetischen Gesamtvolumen um eine Grösse, welche sich mit wachsender Concentration einer Grenze nähert.

Um das Verhalten des Salzes hinsichtlich seiner specifischen Wärme in die Lösungen zu verfolgen, erlaube ich mir, die theoretische Betrachtungsweise des Hrn. E. Wiedemann¹⁾ auf die Resultate, wie sie sich bei der Untersuchung des Magnesiumsulfates ergeben haben, anzuwenden:

A	B Gewichtstheile Salz in 1 Gewichtstheil Wasser	C Specif. Wärme der Lösung c	D $\delta = 1 - c$	E $\delta \cdot \frac{x+1}{x}$	F $\gamma = 1 - \delta \cdot \frac{x+1}{x}$	G $\delta(M + 18n)$	H $\frac{18n \cdot \delta}{c - b}$
50	2,40	0,857	0,143	0,203	0,797	145,86	203,64
18	6,67	0,730	0,270	0,311	0,689	119,88	173,23
16	7,50	0,709	0,291	0,330	0,670	118,73	173,15
15	8,00	0,697	0,303	0,341	0,659	118,17	173,32
13	9,23	0,669	0,331	0,367	0,633	117,17	174,45
12	10,00	0,652	0,348	0,383	0,617	116,93	176,04
11	10,91	0,633	0,367	0,401	0,599	116,71	178,11

Unter der Annahme, dass Salz und Wasser mit den ihnen im freien Zustande zukommenden specifischen Wärmen γ ($\gamma < 1$) und 1 in die Lösung eingetreten, und x Gewichtstheile Salz mit 1 Gewichtstheil Wasser in Lösung vorhanden sind, kommt

1) E. Wiedemann, Wied. Ann 18. p. 608. 1885.

man zu der Gleichung: $c \cdot (1 + x) = 1 + \gamma \cdot x$ welche, da: $c = 1 - \delta$ übergeht in: $(1 - \delta) (1 + x) = 1 + \gamma \cdot x$, woraus folgt: $\gamma = 1 - \delta \cdot (x + 1)/x$.

Diese Werthe von $\delta \cdot (x + 1)/x$ und γ habe ich für Magnesiumsulfat berechnet und in vorstehende Tabelle aufgenommen, um zu zeigen, dass δ nicht proportional mit $x/(x + 1)$ wächst, — eine Forderung, die für ein constantes γ erfüllt sein müsste.

Zunächst ergibt sich aus Columne *F*, dass die specifische Wärme des Salzes in der Lösung kleiner wird, wenn die Concentration wächst. Da ferner der Unterschied der Molecularwärme der Lösung gegen diejenige der lösenden Wassermenge:

$$\alpha = (1 - \delta) (M + 18n) - 18n$$

oder:

$$\alpha = M - \delta (M + 18n)$$

mit abnehmender Concentration kleiner wird, wie auch Columne *H* in Tabelle II zeigt, und δ langsamer abnimmt, als n wächst, so ist dieser Unterschied für concentrirtere Lösungen positiv, für verdünntere negativ. Für $M = \delta (M + 18n)$ besitzt die Lösung demnach die gleiche Molecularwärme wie das in Lösung befindliche Wasser. Es ist nach obiger Tabelle die Lösung $\text{MgSO}_4 + 18\text{H}_2\text{O}$.

Wollte man endlich die Forderung stellen, dass die Molecularwärme der Lösung gleich der Summe derjenigen der Bestandtheile werde, so wäre die Gleichung zu befriedigen:

$$(M + 18n) \cdot c = 18n + M \cdot b,$$

worin b die specifische Wärme des wasserfreien Magnesiumsulfates 0,225 bedeutete. Daraus würde sich ergeben:

$$M = \frac{18n\delta}{c - b}$$

eine Forderung, welche für Magnesiumsulfatlösungen nicht erfüllbar ist, wie obige Tabelle Columne *H* zeigt.

Am Schlusse dieser Arbeit sei es mir gestattet, Hrn. Prof. Dr. E. Wiedemann für die Anregung zu derselben, wie auch für die stets bereitwilligst gewährte Unterstützung, die er mir während deren Ausführung hat zu Theil werden lassen, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Erlangen, 21. November 1888.

XIII. *Ueber die Hertz'schen Versuche;* *von L. Boltzmann.*

Die bei den Hertz'schen Versuchen über Strahlen electrischer Kraft zwischen einer Kugel und einer Spitze auftretenden Fünkchen habe ich mit Erfolg dadurch einem grossen Auditorium demonstrirt, dass ich die Kugel mit einem empfindlichen Electroskop, die Spitze mit dem Pole einer passenden galvanischen Batterie, deren anderer Pol zur Erde abgeleitet war, verband: solange keine Fünkchen waren, blieb das Electroskop ungeladen; die Fünkchen aber bildeten bei ihrem Erscheinen sofort eine leitende Brücke zwischen Kugel und Spitze und brachten das Electroskop zum Ausschlag. Auf diese Art konnten auf 36,8 m Distanz der primären und secundären Inductoren (die grösste Entfernung, die mir zur Verfügung stand) noch mit Sicherheit die durch einen einzigen Primärfunken erzeugten secundären Fünkchen nachgewiesen werden.

Auf 8,7 m Distanz wurden sämtliche Hertz'sche Versuche einem Auditorium von etwa 200 Personen, für jeden sichtbar, in bequemster Weise demonstrirt, wobei zu jedem Versuche nur drei bis vier Primärfunken erforderlich waren, wodurch die Electroden blank erhalten werden konnten. Mehr noch als die Oxydschicht scheint mir Staub, Risse im Metall oder eine unreine, fettige Beschaffenheit der Oberfläche schädlich; Putzen mit verdünnter Schwefelsäure, destillirtem Wasser und dann trockenes Abreiben erwies sich hiergegen am besten; eine stärkere Oxydschicht wird durch Poliren mit Wienerkalk (mit etwas Spiritus angefeuchtet) entfernt, wonach trockenes Abreiben genügt. Den Nutzen eines Luftstromes, wie ihn Dr. Classen empfiehlt, konnte ich nicht wahrnehmen.

Bei der grossen Distanz von 36,8 m schätzte ich die Länge des secundären Funkens auf $\frac{1}{5000}$ mm im Maximum. Da die zur Ladung des Electroskops dienende trockene Säule etwa 200 Volt Spannung hatte, so waren somit Kugel

und Spitze auf eine Distanz eingestellt, welche etwa um $\frac{1}{5000}$ mm die Schlagweite der trockenen Säule übertraf, deren Entladung dann durch das Hinzukommen der Hertz'schen Wellen zur Spannung der Trockensäule eingeleitet wurde. Bei Benutzung einer schwächeren ladenden Batterie an Stelle der Trockensäule und eines viel empfindlicheren z. B. Hanke'schen Electroskops könnten die Strahlen der electricischen Kraft wohl noch auf viel grössere Distanzen nachgewiesen werden. Bei letzterem wäre auch eine Messung des Ausschlags behufs quantitativer Bestimmungen nicht ausgeschlossen. Nur müsste dann die Regulirung der Distanz zwischen Kugel und Spitze ebenfalls entsprechend verfeinert werden.

Ich machte auch Interferenzversuche, indem ich die Wellen von dem primären parabolischen Spiegel in den secundären reflectirte durch zwei ebene Spiegel, welche ähnlich den Fresnel'schen Spiegeln einen stumpfen Winkel bildeten und deren Ebenen um Vielfache einer halben Wellenlänge voneinander abstanden. Für genaue Messung der Wellenlänge und des Decrements der Schwingungen dürfte sich diese Methode gut eignen.

Graz, den 10. Mai 1890.

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XL.

*I. Ueber tropfbarflüssige Krystalle;
von O. Lehmann.*

(Hierzu Taf. IV u. V.)

Alle bis jetzt bekannten Krystalle besitzen festen Aggregatzustand, d. h. es ist möglich, ihre Theilchen gegeneinander mit oder ohne Aenderung der äusseren Gestalt¹⁾ bis zu gewissem Grade (bis zur Elasticitätsgrenze) zu verschieben, ohne dass, selbst bei unbegrenzt langer Dauer der Kraftwirkung, eine bleibende Structur- oder Gestaltänderung einträte, welche beim Nachlassen der Kraft nicht wieder völlig rückgängig wird.

Ich habe an anderem Orte²⁾ gezeigt, dass viele Krystalle, wenn die schiebende Kraft die Elasticitätsgrenze überschreitet, ohne Aufhebung des Zusammenhangs zum Fliessen gebracht werden können, wie dies von amorphen Körpern (Siegelack, weichem Glas etc.) längst bekannt ist. Die letzteren Körper haben die Fähigkeit, mit steigender Temperatur continuirlich aus dem festen in den flüssigen Zustand überzugehen, d. h. die Elasticitätsgrenze (die kleinste Schubkraft pro Flächeneinheit, welche bei unbegrenzt langer Dauer der Einwirkung eine bleibende Verschiebung erzeugen kann), wird immer kleiner und kleiner, bis sie bei einer genau bestimmten kritischen Temperatur den Werth 0 erreicht. Von dieser Temperatur an ist der Körper flüssig und kann selbst

1) Vgl. O. Lehmann, Molecularphysik Bd. I. p. 51. Leipzig, W. Engelmann. Die Fig. 37 u. 39 daselbst bieten Beispiele elastischer Verschiebung ohne Aenderung der äusseren Gestalt.

2) O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 4. p. 462. 1889.

durch die kleinste Kraft zu dauerndem Fliessen gebracht werden, wobei die Geschwindigkeit der Strömung der Kraft proportional wächst, nämlich um so rascher, je kleiner die innere Reibung ist.

Liegt die Elasticitätsgrenze eines Krystalls sehr niedrig, wie bei den am angegebenen Orte besprochenen Präparaten des Hrn. Reinitzer, so kann derselbe ähnlich wie eine Flüssigkeit ebenfalls durch sehr (aber nicht unmessbar) kleine Kräfte zum Fliessen gebracht werden, und man wird durch dieses Verhalten unwillkürlich zu der Frage gedrängt, wäre es nicht möglich, dass ein Krystall wirklich die Elasticitätsgrenze 0 hätte, somit nicht mehr zu den festen, sondern zu den flüssigen Körpern zählen würde?

Nach den herrschenden Anschauungen, welche ihre vollkommenste Entwicklung in der Theorie Sohncke's gefunden haben, ist dies unmöglich. Das Wesen des krystallisirten Zustandes besteht nach diesen Anschauungen darin, dass die Molecüle ein regelmässiges Punktsystem bilden, in welcher Anordnung sie durch die elastischen Kräfte mehr oder minder beständig festgehalten werden. Unter Umständen erfolgt durch Wärme, Druck u. s. w. Störung des Systems, dasselbe klappt wie ein halb geöffnetes Taschenmesser selbst infolge eines nur localen Stosses vollständig zusammen, d. h. geht in ein neues, den veränderten Bedingungen entsprechendes, stabileres System über, es erfolgt Schiebung nach Gleitflächen, künstliche Zwillingsbildung oder Umwandlung in eine allotrope Modification.

Ich habe mich in meinem Buche über Molecularphysik bemüht, zu zeigen, dass diese Theorie unzureichend ist, dass sie wohl ein ganz kleines Gebiet von Erscheinungen zu erklären vermag, uns aber völlig im Stiche lässt, sobald wir über die rein geometrischen Eigenschaften der Krystalle hinaus zu dem physikalischen Verhalten derselben übergehen.

Weit befriedigendere Erklärungen werden erhalten, wenn man die regelmässige Anordnung der Molecüle im Raum nur als etwas Nebensächliches betrachtet, als eine Art und Weise der Zusammenlagerung, welche bei ungestörter Ausscheidung eintritt, indess, wie soeben erläutert, *schon durch genügend grosse Deformungskräfte gestört werden kann,*

ohne dass dadurch im mindesten das Wesen des Krystalls beeinflusst wird.

Besteht letzteres nur in der regelmässigen Anordnung der Molecüle, so muss man nothwendig bei sehr weitgehender Deformation zu einem Zustand gelangen, wo auch der letzte Rest von regelmässiger Anordnung zerstört, aus dem Krystall also ein Nichtkrystall, ein amorpher Körper geworden ist.¹⁾

Ich habe gefunden, dass man diesen Zustand mit keinen Mitteln erreichen kann. Weder durch Stauchen noch Ausschmieden auf dem Ambos, noch durch Drillen und Biegen oder Durchkneten und Ausprägen, selbst bei Vermeidung aller Spannungen, welche zum Auftreten von Rissen Veranlassung geben könnten, lässt sich ein Gebilde erhalten, welches auch nur entfernt an den glasartigen Zustand erinnert, vielmehr ist auch der deformirte Körper ganz ebenso doppelbrechend, wie der ursprüngliche, nur schliessen sich die optischen Elasticitätsaxen in den einzelnen Punkten nicht mehr zu geraden, sondern der Deformation entsprechend vielfach verbogenen Linien aneinander, und namentlich die wesentlichste Eigenschaft des Krystalls, in übersättigter Lösung eingesetzt weiter zu wachsen, ist unverändert erhalten geblieben, während einem amorphen Körper diese Eigenschaft absolut fehlt. Der deformirte Krystall wächst in der Lösung ganz mit derselben Schnelligkeit, wie ein undeformirter, während ein Uebergangszustand zum amorphen Körper mindestens merkliche Beeinträchtigung des Wachstumsvermögens erkennen lassen müsste.

In Anbetracht dieser geringen Uebereinstimmung der herrschenden Theorie des krystallisirten Zustandes mit den Thatsachen erscheint es wohl berechtigt zu fragen, kann nicht ein Krystall auch tropfbar flüssigen Zustand besitzen, oder mit anderen Worten, kann man auch die flüssigen Körper ebenso wie die festen in zwei Classen, in anisotrope und isotrope, in krystallinische und amorphe eintheilen?

Der Umstand, dass für Flüssigkeiten die Elasticitäts-

1) Ebenso wird zuweilen umgekehrt angenommen, dass sich ein amorpher Körper einfach durch Zug oder Druck in einen homogenen, anisotropen Körper, einen Krystall überführen lasse.

grenze = 0 ist und die Anisotropie in erster Linie in dem elastischen Verhalten zum Ausdruck kommt, erscheint zwar auf den ersten Blick störend, ist aber, selbst in praktischer Hinsicht, ganz belanglos. Besitzen die Flüssigkeiten auch nicht die Eigenschaft, vollkommen elastische Verschiebungen zu gestatten, so kommt ihnen doch zuweilen ein so hohes Maass unvollkommener Elasticität zu, z. B. Pech, Guttapercha, Marineleim u. s. w., dass selbst der Physiker häufig im Zweifel ist, ob der Aggregatzustand wirklich der flüssige ist und im gewöhnlichen Leben derselbe ganz zweifellos für fest gehalten wird.

Ist Anisotropie vorhanden, so wird dieselbe ebenso bei der unvollkommenen Elasticität zum Ausdruck kommen, wie bei der vollkommenen, und man hat also, wenigstens theoretisch, die Möglichkeit, schon durch mechanische Prüfung Gelegenheit zu erlangen, ob ein Krystall oder ein amorpher Körper vorliegt.

Leichter ist die Prüfung der Anisotropie in Bezug auf das anderweitige Verhalten, z. B. hinsichtlich der Verschiedenheit der Dielectricitätsconstante nach verschiedenen Richtungen, des electricischen Leitungsvermögens oder der Lichtgeschwindigkeit.

Beobachten wir beispielsweise bei einer Flüssigkeit analoge Polarisationserscheinungen wie bei einem deformirten Krystall, und zwar bei Ausschluss von Kräften, welche etwa durch Spannung Doppelbrechung erzeugen könnten, so werden wir in Anlehnung an die bis jetzt gültige Vorstellungsweise in grosse Verlegenheit kommen und uns etwa durch Annahme in der Flüssigkeit schwimmender Krystallfitterchen oder dergleichen zu helfen suchen. Geben wir aber die Möglichkeit der Existenz flüssiger Krystalle zu, so werden wir darin nur ein Beispiel eines solchen Körpers sehen und werden prüfen, ob ihm auch die andere charakteristische Eigenschaft der Krystalle zukommt, mit Beibehaltung des eigenthümlichen optischen Verhaltens, in übersättigter Lösung weiter zu wachsen.

In dieser Hinsicht treffen wir nun auf eine grosse Schwierigkeit. Fast alle bekannten Flüssigkeiten haben diese Eigenschaft des Wachstums. Tröpfchen irgend einer Flüssigkeit

in übersättigte Lösung derselben gebracht, wachsen fast stets weiter, obschon optische Anisotropie nicht nachzuweisen ist. Wollen wir consequent bleiben, so müssen nothwendig alle diese Flüssigkeiten als krystallisirt, und zwar dem regulären Systeme angehörig betrachtet werden. Schmelzung wäre hiernach einfach Uebergang in eine regulär krystallisirte allotrope Modification, deren Elasticitätsgrenze $= 0$, d. h. deren Aggregatzustand flüssig ist. Sofort würde sich dann aber eine neue, ganz unerwartete Schwierigkeit zeigen. Die Mehrzahl fester Körper ist krystallisirt, die Minderzahl amorph. Sind etwa die Flüssigkeiten ganz entgegen der herrschenden Anschauung alle krystallisirt oder gibt es auch amorphe?

Ein Tröpfchen von Harz bei höherer Temperatur aus einer Lösung sich ausscheidend, hat die Fähigkeit, weiter zu wachsen,¹⁾ es verliert dieselbe aber mit sinkender Temperatur schon ehe der feste Aggregatzustand eintritt. Dieses Verhalten hilft über die Schwierigkeit weg. Man hätte anzunehmen, dass ebensogut wie amorphe feste Körper auch amorphe Flüssigkeiten existiren, und dass sie ebenso wie erstere die Minderzahl bilden.

Die Ungleichheit des Zahlenverhältnisses könnte darauf hinweisen, dass wir es nicht mit gleichberechtigten Stoffen zu thun haben. In der That gelangte ich aus anderen Gründen zu der Ansicht,²⁾ die amorphen Körper seien stets Gemenge verschiedener Modificationen, gewissermassen Lösungen der einen Modification in der anderen, wenn man den Ausdruck Lösung auch auf den festen Zustand übertragen darf und darum eben fehle ihnen die Eigenschaft des Wachstums. Das gleiche würde nun für amorphe Körper gelten.

Wir kämen so zu folgendem Resultate:

1) Alle festen und flüssigen Körper, welche wachsen können, sind krystallisirt, einerlei ob homogen oder deformirt.

2) Alle festen und flüssigen Körper, welche nicht wachsen können, sind Gemische einer krystallinischen Modification

1) O. Lehmann, Molecularphysik I. p. 616.

2) O. Lehmann, Molecularphysik I. p. 703 ff.

mit einer oder mehreren anderen krystallinischen (gleichgiltig ob diese im reinen Zustand festen oder flüssigen Aggregatzustand besitzen).

Gegen diesen Schluss lassen sich zwei wesentliche Einwände geltend machen.

1) Wären die Flüssigkeiten mit Wachsthumsvermögen wirklich krystallisirt, so müssten grössere Massen derselben aus sehr vielen einzelnen Individuen bestehen und dieselben daher infolge der Lichtbrechung an den Grenzen trübe erscheinen.

2) Die gemachte Annahme erfordert die höchst unwahrscheinliche weitere Annahme, dass alle Flüssigkeiten, welche überhaupt krystallisirt sind, dem regulären Krystallsystem angehören.

Zu Einwand 1) ist zu bemerken, dass derselbe nur für nichtreguläre Flüssigkeiten zutrifft, da reguläre optisch isotrop sind, somit infolge der vollkommenen Verschweissung die Grenzen der Individuen unsichtbar bleiben müssen.

Einwand 2) ist dagegen von grossem Gewichte, denn so gut feste Körper in verschiedenen Systemen auftreten können, muss dies auch bei flüssigen möglich sein, umsomehr, da, wie die Beobachtungen an den Präparaten Reinitzers gelehrt haben,¹⁾ sehr intensive Doppelbrechung, also optische Anisotropie noch bei solchen Krystallen auftritt, die dem Flüssigkeitszustande ungemein nahe stehen, wenn nicht vielleicht bereits demselben zugehören. Jedenfalls existirt keinerlei Zusammenhang zwischen der Grösse der Elasticitätsgrenze und der Grösse der Doppelbrechung. Will man also den obigen Ausführungen beistimmen, so kann man mit Recht erwarten, dass auch optisch anisotrope Flüssigkeiten existiren, welche sich ganz wie optisch anisotrope Krystalle oder Gemenge solcher verhalten.

Man kann, wie erwähnt, zweifelhaft darüber sein, ob den fliessenden Krystallen der Reinitzer'schen Präparate noch eine messbare Elasticitätsgrenze zukommt. Durch meine Publication über diese Präparate veranlasst, hatte vor kur-

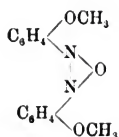
1) O. Lehmann, Ztschr. f. phys. Chem. 4. p. 468. 1889.

zem Hr. Professor Dr. L. Gattermann in Heidelberg die Freundlichkeit, mir drei andere Präparate, an welchen er Erscheinungen beobachtet hatte, die mit den beschriebenen bei Reinitzer's Präparaten im wesentlichen übereinstimmten, zu senden. Die nähere Untersuchung dieser Präparate bestätigte nicht nur diese Vermuthung, sondern ergab das weitere höchst erwünschte Resultat, dass es bei diesen Substanzen durch geeignete Methode möglich ist, nachzuweisen, dass wirklich vollkommene Elasticität vollständig fehlt, obschon sie auch bei Abwesenheit aller deformirenden Kräfte und künstlich erzeugten Spannungen in dem Zustande, wie sie sich ringsum frei aus Lösungen ausscheiden, weit stärkere Doppelbrechung zeigen, wie die Mehrzahl der festen Krystalle organischer Präparate.

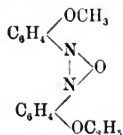
Diese Stoffe sind:¹⁾

1) Azoxyphenetol;

2) Azoxyanisol:



3) Verbindung von der Zusammensetzung:



Das Verhalten der doppelbrechend flüssig-krystallinischen Modificationen dieser drei Stoffe ist (abgesehen von Verschiedenheit der Temperaturgrenzen, innerhalb welcher dieselben überhaupt existiren können) so übereinstimmend, dass es unnöthig erscheint, dieselben einzeln zu beschreiben. Die nachfolgenden Bemerkungen gelten also in gleicher Weise für alle drei Körper.

1) Näheres siehe L. Gattermann, Ber. d. deutschen chem. Ges. 1890. (Noch nicht erschienen.)

Die normale Form von Krystalltropfen.

Schmilzt man einige Kryställchen des zu untersuchenden Präparates auf einem reinen Objectträger, bedeckt sie mit einem ebenfalls gut gereinigten Deckglas, kühlt wieder ab bis zur Krystallisation und erwärmt dann abermals unter dem Mikroskop zwischen gekreuzten Nicols, so tritt bei bestimmter Temperatur (nach den Messungen von Prof. Gattermann: 134° bei Azoxyphenetol, 116° bei Azoxyanisol und 87° bei der dritten Substanz) eine plötzliche Umwandlung in andere stark doppeltbrechende Krystalle ein, welche bei Abkühlung wieder rückgängig wird und in jeder Hinsicht der Umwandlung in eine enantiotrope Modification gleicht. Man überzeugt sich nun aber leicht durch Niederdrücken des Deckglases mit einer Präparirnadel, dass die neuentstandenen Krystalle, welche in ihren Umrissen die früher vorhandenen nachahmen und wie andere Krystalle beim Drehen um 360° viermal hell und dunkel werden, nicht fest, sondern flüssig sind. Erwärmt man weiter, so kommen sie bei einer bestimmten Temperatur (165° für Azoxyphenetol, 134° für Azoxyanisol und 140° für die dritte Substanz nach den Bestimmungen von Prof. Gattermann) zum Schmelzen, d. h. sie verwandeln sich in die nicht doppelbrechende gewöhnliche flüssige Modification.

Zu bemerken ist, dass zuweilen nicht völlige Auslöschung, sondern elliptische oder circulare Polarisation ähnlich wie bei übereinander geschichteten Glimmerblättchen eintritt, wenn die Präparate ziemlich dick sind und sich die Schichten übereinander verschoben haben.

Um die flüssigen Krystalle näher untersuchen zu können, ist es nöthig sie zu isoliren, was durch Zusatz eines Lösungsmittels erreicht wird, welches längere Zeit ohne zu verdunsten auf der betreffenden hohen Temperatur erhalten werden kann. Als solches wählte ich gewöhnlich harten Canada-balsam oder Colophonium. Man darf davon indess nur sehr wenig zusetzen, da die Löslichkeit der Substanzen eine sehr grosse ist.

Hält man nun die Temperatur durch die untergesetzte kleine Flamme etwas über dem Schmelzpunkt der flüssigen

Krystalle und erniedrigt sie durch Aufblasen des Luftstromes¹⁾ bis zur Ausscheidung vereinzelter kleiner Krystalltropfen, so erscheinen diese, falls der Zwischenraum zwischen Objectträger und Deckglas hinreichende Höhe hat, um ihre Ausbildung nicht zu beeinträchtigen, bei starker Vergrößerung (ca. 300 bis 700 mal) im gewöhnlichen Lichte als vollkommene Kugeln, ähnlich wie die bekannten Plateau'schen Oeltropfen in gleichschwerem, wässrigem Alkohol, indess mit eigenthümlicher Schattirung meist so wie Fig. 1 oder wie Fig. 2 zeigt.

Manche dieser Tröpfchen werden durch Strömungen in der umgebenden Flüssigkeit in Bewegung gebracht, und man kann an solchen deutlich sehen, dass die beiden Figuren 1 und 2 dasselbe Object in zwei verschiedenen Stellungen darstellen, zwischen welchen eine stetige Reihe von Zwischenstellungen möglich ist. Offenbar sind die Schattirungen nicht etwa durch entsprechende Gestaltung der Oberfläche bedingt, da bei beliebiger Drehung des Tropfens die Contouren immer als vollkommene Kreise erscheinen, es sind vielmehr optische Wirkungen der eigenartigen inneren Structur, bedingt durch Ungleichmässigkeit der Lichtbrechung, ähnlich wie sie bei ungleichmässig beschaffenen amorphen Körpern als „Schlieren“ bezeichnet werden. Wie solche können sie deshalb auch durch die bekannten optischen Hilfsmittel, schiefe Beleuchtung und Töpler's Schlierenapparat besonders intensiv zum Ausdruck gebracht werden.

Um nun die nähere Beschaffenheit der inneren Structur zu ermitteln, ist Beobachtung zwischen gekreuzten Nicols erforderlich. Fig. 1 erscheint dann wie Fig. 3, nämlich mit schwarzem Kreuz (eventuell mit farbigen Ringen), Fig. 2 wird wie die Figuren 4_a und 4_b andeuten dunkel oder hell, je nachdem die lange Schliere im Inneren einer der Schwingungsrichtungen der Nicols parallel läuft oder dazu geneigt ist.

Hieraus folgt, dass die Lage der Auslöschungsrichtungen für die einzelnen Punkte des Tropfens gegeben wird durch die in den Figuren 5 und 6 dargestellten Curven, welche ganz

1) Siehe O. Lehmann, Molecularphysik 1. p. 119 u. ff.

den electrischen Niveau- und Stromlinien in einer leitenden Kugel entsprechen, in welche an den Endpunkten eines Durchmessers ein electrischer Strom ein- resp. austritt.

Selbstverständlich kommen diese Polarisationserscheinungen nicht völlig rein zum Ausdruck, da ein einzelner Lichtstrahl beim Durchgang durch die ganze Dicke des Tropfens nicht ausschliesslich durch Stellen mit gleichgerichteten Auslöschungsrichtungen hindurchgeht und daher beim Austritt im allgemeinen nicht mehr geradlinig polarisirt, sondern eine Combination von zwei elliptisch polarisirten Strahlen ist, indess sind diese Abweichungen nicht so störend, dass sie die Erkennung des Verlaufes der Schwingungsrichtungen unmöglich machen würden.

Das ermittelte System von Auslöschungsrichtungen entspricht einer Anordnung der Molecüle nach den in den Figuren 5 und 6 gezeichneten Niveauflächen und Stromlinien. Wollte man sich einen solchen Tropfen aus optisch einaxigen Krystallpartikelchen zusammensetzen, so müssten die optischen Axen den Stromlinien entsprechend gestellt werden, die Aequatorebenen würden die Niveauflächen darstellen.

In der That ist leicht zu übersehen, dass ein optisch einaxiger Krystall beim Verschwinden der Elasticitätsgrenze solche Form annehmen muss. Wie an der Grenze zwischen zwei Flüssigkeiten tritt auch an der gemeinschaftlichen Oberfläche zwischen Krystall und Flüssigkeit Oberflächenspannung auf¹⁾, welche an den verschiedenen Krystallflächen verschiedene Werthe besitzt. Da nun die elastische Kraft fehlt, welche der Oberflächenspannung das Gleichgewicht halten könnte, so wird die Stellung der Molecüle sich so lange ändern, es wird so lange Strömung im Krystall eintreten, bis an der Oberfläche die Spannung überall denselben Werth hat, und zwar den kleinsten möglichen, da die potentielle Oberflächenenergie einem Minimum zustrebt. Es müssen sich also die Molecüle so stellen, dass sie alle dieselbe Seite nach Aussen kehren, was bei der in den Figuren 7 und 8 dargestellten Anordnung erfüllt ist.

1) Ueber deren Wirkung bei festen Krystallen siehe Molecularphysik 1. p. 366. Vergl. ferner O. Lehmann, Zeitschr. für phys. Chem. 5. p. 427. 1890.

Wäre auch nur eine minimale Elasticitätsgrenze vorhanden, so könnte diese Anordnung nicht völlig regelmässig sich ausbilden, namentlich könnte die Oberfläche nicht eine ganz vollkommene Kugelfläche sein, und wir haben daher umgekehrt in dem thatsächlichen Entstehen dieser Anordnung einen Beweis für den Mangel der Elasticitätsgrenze, d. h. dafür, dass der Krystall wirklich flüssig und nicht fest ist. Die gemachte Annahme, dass die Molecüle sich wie einaxige Kryställchen verhalten, ist natürlich nur der Einfachheit halber gewählt und nicht ohne weiteres zulässig. Die Aenderungen, die sich ergeben, wenn wir niedrigere Grade von Symmetrie annehmen, sind aber nur unwesentlich und bedürfen keiner weiteren Erörterung.

Werden die Krystalltropfen nicht zwischen gekreuzten Nicols, sondern nur bei Anwendung eines Polarisators beobachtet, so zeigen sie — wieder ein Beweis ihrer Krystallstructur — Dichroismus, und zwar erscheinen sie, wenn die lange Schliere der kurzen Polarisatordiagonale parallel läuft, farblos und mit blassen Contouren (entsprechend geringem Brechungsexponenten) (Fig. 9), dagegen bei dazu senkrechter Lage gelb und mit scharf hervortretender Zeichnung (entsprechend hohem Brechungsexponenten) (Fig. 10). Bei denselben Nicolstellungen erscheinen die ringsum symmetrischen Tropfen entsprechend den Figuren 11 und 12, d. h. sie zeigen Feldereintheilung, wie z. B. Mischkrystalle von Salmiak und Eisenchlorid, welche sich wohl auch aus gleichen Ursachen erklären dürfte. Da diese Erklärung bis jetzt nicht gefunden ist (denn bei flüssigen Krystallen kann weder von Spannungen nach Klocke's Annahme, noch von Zwillingen nach Annahme Mallard's die Rede sein), so muss auch hier zunächst darauf verzichtet werden. Voraussichtlich wird die nähere Untersuchung der Erscheinung die Mittel bieten, auch jene optischen Anomalien bei festen Krystallen besser als bis jetzt zu erklären. Bemerkenswerth ist, dass bei derselben Polarisatorstellung bei manchen Tropfen die Farbenvertheilung der Fig. 11, bei anderen der Fig. 12 entspricht. Gleiches gilt für alle später zu beschreibenden Figuren mit farbigen Feldern. (Punktirung bedeutet je nach der Dichtigkeit blass bis dunkelgelb.)

Deformation von Krystalltropfen.

Die einfachste Formänderung der Krystalltropfen ist zu erzielen durch Quetschung derselben zwischen Deckglas und Objectträger. Die erste Hauptform (Fig. 1) erscheint dann, wie Fig. 13 zeigt. Die punktförmige Schliere in der Mitte hat sich zu einem aus der gleichmässig hellen Fläche scharf hervortretenden Kern mit scharfem, hellem oder dunklem Punkt in der Mitte umgebildet, das andere diametral entgegengesetzte Ende der Schliere hat sich in einen scharf hervortretenden Ring verwandelt, welcher die Scheibe umgibt. Die Moleculaxen (Auslöschungsrichtungen) sind nach wie vor radial angeordnet, weshalb zwischen gekreuzten Nicols wieder ein den Schwingungsrichtungen paralleles Kreuz (Fig. 14) erscheint, indess (namentlich bei dickeren Tropfen) sehr blass und roth oder grün gefärbt, während auch die Quadranten Farbenunterschiede zeigen. Sehr intensiv schwarz, aber um 45° gedreht, tritt das Kreuz wieder auf bei Parallelstellung der Nicols, die übrige Fläche leuchtet dann intensiv grün, roth oder in einer anderen Interferenzfarbe. Man erkennt leicht, dass diese Erscheinung durch Drehung der Polarisationssebene bedingt ist, welche vermuthlich durch Superposition verschieden orientirter Molecülsschichten erzeugt wird. Wie aus weiteren Versuchen über das Zusammenfliessen von Tropfen hervorgeht, müssen die Structurlinien im Verticaldurchschnitt etwa den in Fig. 15 skizzirten Verlauf nehmen.

Im polarisirten Licht ohne Analysator erscheint der gequetschte Tropfen ähnlich wie früher (Fig. 11 und 12) dichroitisch und von zwei blassen und zwei scharfen schwarzen Quadrantbogen begrenzt.

Bringt man durch Verschieben des Deckglases den Kern dem Rande näher (Fig. 17), so deformiren sich entsprechend die Structurlinien (Fig. 18), wie aus den Polarisationserscheinungen bei gekreuzten Nicols (Fig. 19) hervorgeht, es macht sich aber ein immer grösser werdender Widerstand geltend, offenbar bedingt durch die entsprechenden Aenderungen der Oberflächenspannung, welche nunmehr nicht wie im normalen Zustande überall den gleichen Werth besitzt, sondern kleiner

wird an der der Randcurve nächsten Seite des Kernes, grösser an der entgegengesetzten Seite.

Beim Nachlassen der Kraft sieht man deshalb den Kern wie durch eine elastische Kraft getrieben, wieder in die Mitte der Scheibe zurückspringen. Treibt man nun aber die Schiebung weiter, bis der Kern mit dem Rande in Berührung kommt, so reisst der dort befindliche ringförmige Kern plötzlich auf und der erstere nimmt eine neue stabile Lage zwischen den beiden Enden des Randkernes ein (Fig. 20). Die Fig. 21 zeigt den neuen Verlauf der Structurlinien, Fig. 22 die neuen Polarisationserscheinungen.

Die beiden Kerne sind, wie schon aus ihrer Entstehung ersichtlich, trotz ihrer ungleichen Grösse gleichwerthig. Man kann sie übrigens leicht durch weitere Deformation, am besten durch Druck auf das Deckglas auf gleiche Grösse bringen und erhält so Uebergangsformen (Fig. 23—28) zu der symmetrischen Form Fig. 29. Die Figuren 25 und 26 zeigen die unsymmetrische Form zwischen gekreuzten Nicols, die Figuren 27 und 28 dieselbe zwischen parallelen Nicols, wobei die Farbenvertheilung entweder wie gezeichnet oder umgekehrt ist. Die Figuren 24 und 30 zeigen die Structurlinien der beiden Formen.

Lässt der Druck auf das Deckglas nach, ermöglicht man also dem Tropfen sich der vollkommenen Kugelgestalt zu nähern, so ziehen sich die verlängerten Kerne zusammen (Fig. 31 und 32), und man gelangt schliesslich zu der einfachen Form mit punktförmigen randständigen Kernen (Fig. 2). Durch die besprochene Schiebung des Deckglases ist also naturgemäss der glattgedrückte Tropfen um 90° um eine horizontale Axe umgewälzt worden.

Bei genauer Beobachtung der symmetrischen Form Fig. 29 bei starker Vergrösserung erkennt man eine Einseitigkeit in den Lücken zwischen beiden Kernen (Fig. 33), welche um so stärker hervortritt, je grösser die Temperaturdifferenz zwischen Objectträger und Deckglas ist. Dieselbe gibt zu einer sonderbaren Wirkung der Molecularkräfte, nämlich zu einer oft ungemein schnellen Rotation des Ganzen Anlass, welche stets entgegen dem Uhrzeiger, also in der Richtung des Pfeils erfolgt. Befinden sich in der umgebenden Flüssigkeit kleine

schwimmende Körperchen, so erkennt man keine merkliche Bewegung derselben, die Flüssigkeit bleibt also in Ruhe, nur der Krystalltropfen in derselben rotirt wie ein Reactionsrad in einer festen reibungslosen Hülle. Haben sich an einer Stelle zahlreiche Krystalltropfen ausgeschieden und infolge von Mangel an Raum zu sechseckigen Polyedern abgeplattet (Fig. 34), so wird dadurch die Rotation kaum beeinträchtigt, so drehen sich alle entgegengesetzt dem Uhrzeiger, ohne sich gegenseitig zu beeinflussen.

Bei grösseren Tropfen erkennt man deutlich, dass die treibende Kraft am Umfang wirkt, insofern die Mitte des Tropfens mehr und mehr zurückbleibt (wohl theilweise infolge der Reibung am Glase), sodass schliesslich die Rindenschicht gegen das Innere vielfach tordirt wird. Zuweilen finden sich auch Hindernisse am Rande ein, derart, dass ein Kern gegen den anderen zurückbleibt, wodurch die in den Figuren 35 und 37 dargestellten Formen entstehen, welchen die Structurlinien der Figuren 36 und 38 entsprechen.

Bei gleichmässiger Drillung wird eine Querlinie durch die Mitte des Tropfens sichtbar (Fig. 39), welche sich bei fortgesetzter Torsion zur doppelten Spirallinie zusammenrollt (Fig. 40). Die entstehenden Structuränderungen zeigen die Figuren 41 und 42. Die Fig. 43 zeigt die Form Fig. 40 zwischen gekreuzten Nicols. Ein vielfach verdrehter Tropfen (Fig. 44) erscheint zwischen gekreuzten Nicols, durch concentrische schwarze Ringe in abwechselnd weisse und gelbe Ringe getheilt (Fig. 45), welche sich bei der Drehung, je nach dem Sinn derselben, gegen das Centrum zusammenziehen oder sich erweitern.

Bei sehr lebhafter Drehung schieben sich die Enden der Kerne in das Innere des Tropfens hinein (Fig. 46, 47, 48), und es kann so aus den sich immer mehr verlängernden Kernlinien eine Doppelspirale entstehen, welche den ganzen Raum der Scheibe einnimmt (Fig. 49). Bleibt bei der Drehung der eine Kern zurück, so entstehen Formen wie Fig. 50 und 51, welche, wenn der Tropfen sich umwälzt, in Fig. 52 und schliesslich in Fig. 13 übergeht. Sobald die letztere völlig symmetrische Form erreicht ist, hört die Drehung momentan auf.

Eine andere ähnliche Wirkung der Wärme beruht darin, dass sie locale Drehungen um horizontale Axen erzeugt, Wirbel, wie sie auch in anderen Flüssigkeiten aus Ursache der grösseren Leichtigkeit der erwärmten Flüssigkeit entstehen. Man sieht dann entweder der Fig. 53 entsprechend vom Rande aus krumme Linien sich in das Innere des Tropfens hineinziehen, und zwar so, dass die Abstände zwischen je zwei aufeinander folgenden Curven nahezu überall dieselben sind wie bei den Spiralen in Fig. 44, wie complicirt auch im übrigen die Anordnung sein mag — oder es zieht sich ein Theil der Kernlinie ins Innere, worauf dann alsbald am Umfange sich ein neuer Kern bildet, der dem ersten folgt, sofort dann wieder ein dritter u. s. w., sodass sich die ganze Fläche mit parallelen Kernlinien bedeckt, wie die Fig. 54, 55, 56 und 57 andeuten. Im Verticaldurchschnitt dürfte die Raumanordnung der Structurlinien dabei die in Fig. 58, 59, 60, 61 dargestellte sein.

Wird ein plattgedrückter Tropfen sehr stark erwärmt, so kommt er nach und nach zur Auflösung, und zwar nimmt, wohl infolge der eben erwähnten Wärmeströmungen, welche noch durch Ausbreitungsbewegungen (Contactbewegungen) verstärkt werden, die Dicke zunächst in der Mitte am meisten ab, bis schliesslich dort zuerst ein kreisrundes Loch entsteht, welches sich immer weiter ausbreitet, sodass sich der Tropfen in einen Ring verwandelt, der entweder als solcher verschwindet oder zunächst an einer Stelle aufreisst und sich in einen kleineren Tropfen zusammenzieht.

Im Moment der Bildung des Loches erscheinen auch sofort an dessen Rande je nach der Structur des ursprünglichen Tropfens ein oder zwei neue Kerne, wie die Figuren 62 und 63, in gewöhnlichem Licht, die Figuren 64, 65 und 66 zwischen gekreuzten Nicols und Figuren 67 und 68 schematisch in Structurlinien zeigen. Gleiches gilt auch, wenn aus irgend einer Ursache im Innern der flüssigen Masse sich eine Luftblase bildet. Die Fig. 69 zeigt eine solche in einem grösseren gleichmässig auslöschenden Krystall, die Fig. 70 deutet die Structurlinien an, welche ganz den electrischen Kraftlinien in einem Dielectricum entsprechen, in welches eine isolirte leitende Kugel hineingebracht wird.

Dieselben Wirkungen, welche durch die infolge der Erwärmung auftretenden Bewegungen erzeugt werden, können selbstverständlich auch durch mechanische Einwirkungen erhalten werden, wenn es gelingt, die Masse in genau gleichem Strömungszustand zu versetzen, was natürlich nur in sehr beschränktem Maasse möglich ist. So gelingt es leicht, wie die Figuren 71, 72, 73 andeuten, einen Tropfen mit centralem Kern zur elliptischen Scheibe zusammenzuschieben oder in die Länge zu ziehen, wobei auch der Kern sich entsprechend verlängert. In grösseren Massen kann man durch rasches kräftiges Drücken auf das Deckglas alle sichtbaren Kerne mit einem male in lange Linien verwandeln, welche sich dann beim Nachlassen des Druckes ebenso rasch wieder zu den ursprünglichen Punkten zusammenziehen.

Wandert eine grössere Masse einem Hinderniss entgegen, sodass dieses schliesslich in sie eintritt, so nimmt es die Kernlinie am Rande, wie Fig. 74 zeigt, zusammengefaltet mit sich hinein.

Schreitet eine Luftblase in einer grösseren Masse fort, so bleiben gewöhnlich einzelne Theile des Kernes oder der Kerne an ihrem Rande zurück und ziehen sich zu langen parallelen Kernfäden aus. Es sind dies die bereits bei Cholesterylbenzoat beobachteten „öligten Streifen“, welche sich übrigens eben so gut durch Langziehen der in Fig. 57 dargestellten Kernfadenbündel bilden können. Die Figuren 75, 76 (dieselbe Gruppe etwas später), 77, 78 und 79 zeigen verschiedene Formen dieser sonderbaren Gebilde. Es ist zu berücksichtigen, dass die Structurlinien stets senkrecht auf die Kernfäden auftreffen, sodass also ein solches Kernfadenbündel zwischen gekreuzten Nicols ähnlich wie ein einfacher Krystall beim Drehen um 360° viermal hell und dunkel werden muss, wie es bei Cholesterylbenzoat auch wirklich beobachtet wurde. Im vorliegenden Falle wird durch die sehr starke Lichtbrechung, welche die Fäden schon an sich als fast schwarze Linien auftreten lässt, die Beobachtung sehr erschwert.

Theilung von Krystalltropfen.

Zerschlägt man einen gewöhnlichen Krystall in zwei Theile, so stellt jeder Theil ein neues Individuum dar. Bei

1) O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 4. Taf. III. Fig. 5.

einem Krystalltropfen kann solche mechanische Theilung leicht erhalten werden, wenn man ihn nöthigt, an einem zwischen den beiden Gläsern eingeklemmten Hinderniss, beispielsweise einer Luftblase, vorbeizuströmen.

Sobald derselbe auf die Blase auftrifft, wird er von ihr, wie die Figuren 80a, b, c und 82a, b, c (Nicols gekreuzt) andeuten, zuerst entsprechend deformirt und schliesslich in zwei Theile zerschnitten, von welchen jeder sofort wieder Kugelform annimmt und ebenso wie das ursprüngliche Individuum zwei Kerne aufweist. Die Figuren 81a, b, c und 83a, b, c zeigen die entsprechenden Aenderungen des Verlaufs der Structurlinien.

Copulation von Krystalltropfen.

Ebenso gut wie ein Individuum in zwei zerschnitten werden kann, können sich auch zwei zu einem vereinigen. Den einfachsten Fall bildet die Vereinigung von zwei Tropfen mit centralem Kern. Die Figuren 85a, b, c und 86a, b, c zeigen den ersten Moment des Zusammenfliessens zu einem einzigen Tropfen.

Der weitere Verlauf der Copulation kann sich nun in zweierlei Weise vollziehen, je nachdem der doppelte Kern in der Mitte bestehen bleibt oder nicht, d. h. je nachdem die Structurlinien im Verticaldurchschnitt den Verlauf Fig. 84a behalten oder sich entsprechend der Fig. 84b anordnen, wobei dann die doppelte Kernlinie an einem Ende losreisst und sich rasch verkürzend zum anderen Ende zurückzieht und damit gänzlich verschwindet.

Die Figuren 87a, b, c und 88a, b, c zeigen die Fortentwicklung im ersten Fall, wobei die beiden Kerne einander immer näher rücken und schliesslich sammt dem Doppelkern in der Mitte sich zu einem einzigen Kern vereinigen. Kurz vor der Vereinigung zieht sich der lineare Doppelkern auf einen Punkt, umgeben von viereckigem Hof, zusammen.

Die Figuren 89a, b, c und 90a, b, c zeigen die Verschmelzung nach der zweiten Art, wobei der eine Kern immer mehr zum Rande gedrängt wird und schliesslich dort verschwindet, während die eine Hälfte des zusammengesetzten Tropfens auf Kosten der anderen beständig wächst. Die Figuren 91a, b, c

zeigen eine Abart dieser letzteren Vereinigungsweise, wobei der Kern des kleineren Tropfens vor dem Verschwinden zunächst an den Rand wandert. Man hat dann im übrigen dieselben Erscheinungen, als ob er sich schon ursprünglich dort befunden hätte. Eine solche Vereinigung eines Tropfens mit wandständigem und eines mit centralem Kern deuten die Figuren 92a, b, c bis 95a, b, c an.

Die Vereinigung zweier Tropfen mit wandständigen Kernen unter sich erfolgt im einfachsten Fall durch unmittelbare Verschmelzung, entsprechend den Figuren 96a, b, c und 97a, b, c, sowie 98a, b, c und 99a, b, c oder unter gleichzeitiger Theilung beider Kerne nach Maassgabe der Figuren 100a, b, c, 101a, b, c und 102a, b, c, oder endlich unter Bildung und Auflösung eines Doppelkerns nach Art der Figuren 103a, b, c und 104a, b, c.

Aehnlich erfolgt auch die Vereinigung eines kleinen Tropfens mit einer grösseren Masse, wovon die Figuren 105a, b und 106, sowie 107 bis 110 Beispiele geben, welche nach dem Vorhergehenden keiner weiteren Erläuterung bedürfen.

Derjenige Zustand, in welchem die beiden Individuen vollständig zu einem einzigen verschmolzen sind, erscheint nicht zugleich als der einzig mögliche stabile Zustand. Man trifft häufig auf ganz stabile Zwischenstufen, welche nur durch wiederholten äusseren Anstoss dazu veranlasst werden können, den Copulationsprocess vollständig zu Ende zu führen. Dies gilt besonders dann, wenn nicht nur zwei, sondern mehrere Individuen sich miteinander vereinigt haben. Die Figuren 111, 112 und 113 zeigen einige einfache Beispiele der Copulation von Tropfen mit centralem Kern. Fig. 114 stellt eine grössere Masse zwischen gekreuzten Nicols dar, deren einzelne Bestandtheile nur schwer zu entwirren sind. Bei hinreichend geringer Dicke zeigen diese Massen ungemein glänzende Polarisationsfarben und bilden ein prächtiges Demonstrationsobject.

Erwärmt man, so werden die ursprünglich weithin gleichmässig gefärbten Massen fast plötzlich ungemein bunt, indem sich Aenderungen der inneren Structur vollziehen, wie sie oben besprochen und in den Figuren 44 und 53 angedeutet wurden. Die Fig. 115 zeigt beispielsweise die entstehenden

Structurgrenzen für ein kleines Stück einer grösseren Masse im einfach polarisirten Licht. Die Figuren 116 und 117 zeigen die analoge Entstehung von Structurgrenzen beim Fortfließen eines Theils einer grösseren Masse nebst den muthmasslichen Structurlinien.

Copulation ungleichartiger Krystalltropfen.

Die Theilung und Copulation von Krystalltropfen erinnern an die ebenso benannten Vorgänge im Reiche der lebenden Wesen, womit nicht behauptet werden soll, dass die Aehnlichkeit eine tiefergreifende ist. Dort können sich nun auch ganz ungleichartige Gebilde vereinigen, z. B. Spermatozoen und Eizellen. Man kann fragen, ist ebenso auch eine Copulation chemisch ungleich zusammengesetzter Krystalltropfen möglich? Der Versuch lehrt, dass die Krystalltropfen jeder der drei untersuchten Verbindungen gegenseitig mit einander verschmelzen können, auffallende Erscheinungen ergeben sich aber dabei nicht, da die Aehnlichkeit der Tropfen zu gross ist.

Durch die vorliegenden Untersuchungen scheint mir erwiesen zu sein, dass Krystalle von sehr starker Doppelbrechung existiren, deren Elasticitätsgrenze gegenüber der sehr schwachen Oberflächenspannung an der gemeinschaftlichen Grenze mit Lösungsmitteln so gering ist, dass sie auf keine Weise zum Ausdruck kommt, vielmehr jedes Krystallindividuum oder auch jedes Aggregat von Individuen frei in der Flüssigkeit schwebend, vollkommene Tropfenform annimmt. Bis zum Beweis des Gegentheils wird man annehmen dürfen, dass die Elasticitätsgrenze dieser Krystalle wirklich gleich Null ist, dass somit drei Substanzen existiren, welche in optisch anisotropem flüssigem Zustand auftreten können. Hierdurch gewinnt die oben gemachte Annahme, dass alle wachstumsfähigen, optisch isotropen Flüssigkeiten regulär krystallisirt seien, wesentlich an Gewicht, man wird aber in Anbetracht der Sonderbarkeit dieser Annahme nach weiteren stützenden Thatsachen suchen müssen.

Eine solche glaube ich gefunden zu haben in der nachfolgend beschriebenen Erscheinung.

Erhaltung der Structur von Krystalltropfen in der nicht
(oder regulär) krystallisirten flüssigen Modification.

Schon mehrfach wurde beobachtet, dass bei Umwandlung einer Substanz in eine allotrope Modification die neu sich bildenden Krystalle regelmässig orientirt gegen die früheren auftreten.¹⁾ Ist ein Schmelzfluss ein Aggregat regulärer Krystalle, so kann man erwarten, dass, falls dieselben orientirende Wirkung auf die beim Erstarren auftretende feste krystallisirte Modification auszuüben vermögen und die letztere umgekehrt auf die beim Schmelzen sich bildende flüssige, bei vielfach wiederholtem Schmelzen und Erstarren, die sichtbaren Krystalle ebenso wie die unsichtbaren flüssigen immer in derselben Lage und Grösse auftreten werden, vorausgesetzt, dass der Schmelzfluss vor Strömungen im Inneren bewahrt wird, sodass die ihn zusammensetzenden flüssigen Krystalle keinerlei Deformation durch strömende Bewegung erleiden. Man wird, wie durch Zauber, aus der vollständig geschmolzenen Masse beim Erstarren immer bis auf das kleinste Detail genau dieselben Krystalle sich wieder bilden sehen, obschon nach der gewöhnlichen Annahme im Schmelzfluss die Molecüle in beständiger lebhafter Durcheinanderbewegung sein sollen, also an eine Erhaltung der Umrisse der früheren festen Krystalle im Schmelzfluss nicht zu denken ist.

In der That ist es mir gelungen, eine solche gegenseitig orientirende Wirkung wahrzunehmen und zwar in ganz überraschender Vollkommenheit, freilich nicht bei Umwandlung eines Schmelzflusses in eine feste Modification, wohl aber bei der Umwandlung in eine flüssige krystallisirte, nämlich bei den beschriebenen drei Substanzen, welche in Krystalltropfen auftreten können.

Zur Vermeidung von Strömungen im Schmelzfluss ist es nöthig, mit grosser Reinlichkeit zu operiren, also nicht nur reine Substanzen anzuwenden, sondern auch möglichst reine Objectträger und Deckgläser, sodass keinerlei fremde Substanz sich zwischen die flüssigen Krystalle selbst oder zwischen sie und die Glasflächen einlegen kann, welche, nach Art

1) O. Lehmann, Molecularphysik. 1. p. 393 u. f.

eines Schmiermittels wirkend, die Reibung vermindern und die wälzende Bewegung der Individuen begünstigen könnte. Ebenso darf natürlich der Schmelzfluss nicht allzustark und einseitig erhitzt werden und die zwischen Objectträger und Deckglas eingeschlossene Flüssigkeitsschicht darf nur geringe Dicke besitzen, da alle diese Umstände Strömungen erschweren. Hat man eine der drei Substanzen zunächst im fest krystallisirten Zustande in diesem Capillarraum und erhitzt bis zum Auftreten der doppeltbrechend flüssig krystallisirten, so sieht man letztere in regelmässiger Orientirung gegen die früheren festen Krystalle auftreten, d. h. man erhält eine Copie jener in ihren äusseren Umrissen, aber mit anderen Interferenzfarben und etwas anderen Auslöschungsrichtungen. Erhitzt man nun weiter bis zum Uebergang der doppeltbrechenden Flüssigkeit in die einfach brechende, so wird (gekreuzte Nicols vorausgesetzt) ebenso wie beim Schmelzen anderer Krystalle das Gesichtsfeld dunkel, indem an einer oder mehreren Stellen dunkle kreisrunde Flecke in der doppeltbrechenden Masse entstehen, die sich immer weiter ausbreiten. Lässt man wieder abkühlen (die runden schwarzen Flecke sich wieder zusammenziehen), so erhalten die neu auftretenden doppeltbrechenden flüssigen Krystalle genau wieder dieselben Umgrenzungen und Auslöschungsrichtungen wie zuvor und sie bleiben auch genau dieselben, wie oft man die Umwandlung im einen oder anderen Sinne wiederholen mag.

Lässt man dann aber die Masse wieder fest werden, wobei sich andere Krystallgruppen wie ursprünglich bilden, da die orientirende Wirkung der festen und doppeltbrechend flüssigen Krystalle keine gegenseitige ist, und wiederholt nun den Schmelzprocess, so entstehen stets Abbilder dieser neuen Krystallgruppen u. s. w.

Eine andere befriedigende Erklärung dieser eigenthümlichen, bis jetzt noch nie beobachteten Erscheinung habe ich nicht auffinden können, da mir Annahmen, wie etwa die, dass durch die festen Krystalle die Glasmoleküle orientirt werden könnten und dergl. aus verschiedenen Gründen unzulässig erscheinen. Es kann also recht wohl diese Beobachtung mit als Stütze der Annahme dienen, dass nicht

doppeltbrechende Schmelzflüsse regulär krystallisirte enantiotrope Modificationen seien.

Auffallend bleibt freilich der Umstand, dass doppeltbrechende Flüssigkeiten so ungemein selten sind, dass sie sich bis jetzt überhaupt der Entdeckung entzogen. Bedenkt man aber, dass schon häufig bemerkt wurde, dass bei Substanzen mit mehreren enantiotropen Modificationen (z. B. bei salpetersaurem Ammoniak¹⁾) mit steigender Temperatur das Krystallsystem einem höheren Symmetriegrade sich nähert, also den höchsten Temperaturen das reguläre System entsprechen müsste, so erscheint die Annahme dieses Systems für nicht doppeltbrechende wachsthumfähige Flüssigkeiten einigermaassen begründet.

Zum gleichen Resultat führt auch die Moleculartheorie, wofern wir nämlich die Molecüle fester Körper als grössere, diejenige flüssiger Körper als kleinere Complexe einfacher chemischer Molecüle betrachten. Die intensiven Polarisationserscheinungen unserer flüssigen Molecüle weisen darauf hin, dass nicht die Art der Zusammenlagerung, sondern der eigenthümliche Bau des physikalischen Molecüls Ursache der Doppelbrechung ist. Diese wird somit in um so geringerem Maasse eintreten, je kleiner das Molecül, d. h. aus je weniger chemischen Molecülen es sich zusammensetzt und je mehr es sich der einfachen Kugelgestalt nähert. Dass den Schmelzflüssen die Doppelbrechung meist völlig fehlt, erscheint demnach nicht als sehr auffallend.

Gegenüber diesen Gründen, welche für eine Krystallstructur der meisten Flüssigkeiten sprechen, lassen sich andere anführen, welche dieselben entkräften.

Eine Gasblase hat ebenfalls die Eigenschaft zu wachsen wie ein Flüssigkeitstropfen und wir können offenbar nicht weiter schliessen, dass auch den Gasen Krystallstructur zukomme. Das Wachsen von Flüssigkeitstropfen und Krystallen sind also nicht ganz gleichwerthige Erscheinungen, und wir müssen unser Resultat dahin einschränken, dass Flüssigkeiten mit regulärer Krystallstructur möglicherweise existiren, dass sie sich aber nicht von anderen unterscheiden lassen.

1) O. Lehmann, *Molecularphysik* 1. p. 153 u. f.

Und dieses Ergebniss führt naturgemäss zu der weiteren Frage, worin denn eigentlich das Wesen der regulären Krystallstructur bestehen würde. Besitzen reguläre Krystalltropfen etwa mehr als zwei Kerne, wie die beschriebenen nicht regulären, oder vielleicht nur einen einzigen? Es scheint, dass hier der Begriff überhaupt seine Bedeutung verliert. Die Molecüle mögen diejenigen Eigenschaften besitzen, welche sie bei festem Aggregatzustand nöthigen würden, ein reguläres Punktsystem zu bilden, bei flüssigem Zustand bleiben die Kräfte ohne jede derartige Wirkung und die auf p. 421 beschriebenen Erscheinungen sind in anderer Art zu erklären.

Karlsruhe, den 18. März 1890.

Bemerkung zu den Figurentafeln.

Der erheblichen Kosten wegen konnten die Figuren nicht in Farben ausgeführt werden, wie es die naturgetreue Wiedergabe der Erscheinungen erfordert hätte. Um eine bessere Vorstellung von dem Aussehen der Krystalltropfen, namentlich im polarisirten Lichte, zu gewinnen, empfiehlt es sich deshalb, die Figuren ohne die Punktirung zu zeichnen und dichte Punktirung durch lebhaft gelbe, minder dichte durch blassgelbe Farbe zu ersetzen.

II. Zur Diffusion der Gase¹⁾; von G. Gross.

§ 1.

Die Theorie der Diffusion der Gase ist vorzugsweise von Maxwell, Stefan, Boltzmann und O. E. Meyer behandelt worden. Die Formeln von Maxwell und Stefan liefern einen constanten Diffusionscoëfficienten, während die Meyer'sche Formel einen Werth ergibt, welcher von dem Mischungsverhältniss der beiden Gase abhängig ist. Die Frage nach der Abhängigkeit von Mischungsverhältniss ist bis jetzt noch nicht endgiltig entschieden worden. Man kann aber von vornherein behaupten, dass der Diffusionscoëfficient vom Mischungsverhältniss abhängen muss, und zwar aus folgendem Grunde.

Um den Diffusionsvorgang darzustellen, genügt die Kenntniss dreier Constanten der Gase, nämlich des Moleculargewichtes, der mittleren molecularen Weglänge und der mittleren molecularen Geschwindigkeit. Betrachten wir z. B. die Diffusion von Wasserstoff und Sauerstoff, so besitzt ein Wasserstoffmolecül, wenn es sich unter lauter Sauerstoffmolecülen bewegt, eine andere mittlere Weglänge, als wenn es sich unter Molecülen seinesgleichen bewegt. Jenachdem an einer Stelle des Diffusionsrohres die Molecüle der einen oder der anderen Gattung vorherrschender sind, wird die mittlere Weglänge, die das betrachtete Molecül dort besitzt, mehr dem einen oder dem anderen Grenzwerthe gleichkommen. Die in die Rechnung einzuführende Weglänge hängt also von dem Mischungsverhältniss ab, nach welchem die beiden Gasarten an der betreffenden Stelle vertreten sind. Demnach muss auch der Diffusionscoëfficient, da er eine Function der mittleren Weglänge ist, vom Mischungsverhältniss abhängen.

Diese Nothwendigkeit hat auch Meyer in seiner Theorie besonders berücksichtigt.²⁾ Es hat sich aber gezeigt, dass

1) Auszug des Verfassers aus seiner Inauguraldissertation. Dresden 1889.

2) O. E. Meyer, Die kinetische Theorie der Gase. Breslau 1877. p. 165.

die Meyer'sche Formel eine viel grössere Abhängigkeit darstellt, als es die Versuche ergeben.

So berechnet Hr. Prof. Winkelmann¹⁾ für die Combination Wasserdampf-Wasserstoff den Diffusionscoefficienten bei einem nach Volumtheilen gerechneten Mischungsverhältniss $N_1/N_2 = 288/442$ zu 0,482, dagegen zu 0,131 für das Verhältniss $N_1/N_2 = 44,8/685,2$, also einen beinahe viermal kleineren Werth, während im Gegensatz hierzu nach den Versuchen desselben Autors der Diffusionscoefficient bei der gleichen Combination für abnehmende Werthe von N_1/N_2 zunimmt, aber in viel geringerem Maasse.

Diese schlechte Uebereinstimmung der Meyer'schen Theorie mit den Versuchen veranlasste mich, die Abhängigkeitsfrage einer eingehenden Prüfung zu unterwerfen.

Wie weit die übergrosse Abhängigkeit des Meyer'schen Diffusionscoefficienten vom Mischungsverhältniss geht, zeigt folgende Betrachtung. Die denkbar verschiedensten Verhältnisse würden sein $N_1/N_2 = 0$ und $N_1/N_2 = \infty$. Es bedeuten hierbei N_1 und N_2 die Anzahl Molecüle, welche von den beiden Gasarten in der Raumeinheit vorhanden sind. Wenn man diese extremen Mischungsverhältnisse in die Meyer'sche Formel:

$$(I) \quad D = \frac{\pi}{8} \omega \sqrt{m} \left\{ \frac{1}{m_1 \left(\frac{N_1}{N_2} \frac{1}{l_1 \sqrt{m_1}} + B \right)} + \frac{1}{m_2 \left(\frac{N_2}{N_1} \frac{1}{l_2 \sqrt{m_2}} + B \right)} \right\}$$

einführt, bei welcher m_1 und m_2 die Moleculargewichte, l_1 und l_2 die mittleren Weglängen der beiden Gase, ferner m das Moleculargewicht und ω die mittlere moleculare Geschwindigkeit eines Vergleichsgases, endlich B eine Abkürzung von der Form:

$$B = \frac{1}{4\sqrt{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{l_1}} + \frac{1}{\sqrt{l_2}} \right)^2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1 \cdot m_2}}$$

bedeutet, so erhält man die beiden speciellen Werthe:

$$D_0 = \frac{\pi}{8} \omega \sqrt{m} \frac{1}{m_1 B} \quad \text{für} \quad \frac{N_1}{N_2} = 0,$$

$$D_\infty = \frac{\pi}{8} \omega \sqrt{m} \frac{1}{m_2 B} \quad \text{"} \quad \frac{N_1}{N_2} = \infty;$$

1) Winkelmann, Wied. Ann. 22. p. 1. 1884.

und es folgt:

$$\frac{D_0}{D_\infty} = \frac{m_2}{m_1}.$$

Diese letzte Beziehung sagt aus: Nach der Meyer'schen Theorie verhalten sich die Diffusionscoëfficienten für die extremsten Mischungsverhältnisse wie die Moleculargewichte der sich durchdringenden Gase. Hiernach bekommt man für die Combination Wasserdampf-Wasserstoff Werthe, die sich um das neunfache und für Kohlensäure-Wasserstoff solche, die sich um das 22fache unterscheiden, ein Resultat, welches weder den Erwartungen, noch, wie sofort gezeigt werden soll, den Versuchen entspricht.

Die Erklärung hierzu und die daraus entspringende Richtigstellung der Meyer'schen Formel gelingt durch folgende Betrachtung:

Die Meyer'sche Formel wird unter der Voraussetzung abgeleitet, dass sich endliche Mengen der beiden Gase in einer an beiden Enden geschlossenen Röhre durchdringen. Es werden auf p. 167 des genannten Werkes für beide Gase die in der Zeiteinheit durch die Querschnittseinheit gehenden Moleculmengen berechnet. Für das Gas I ist diese Anzahl:

$$a_1 = \frac{1}{2} n \Delta_1 \omega_1,$$

für das Gas II:

$$a_2 = \frac{1}{2} n \Delta_2 \omega_2.$$

Hierbei bedeutet n das Dichtigkeitsgefälle, Δ_1 und Δ_2 sind gewisse Bruchtheile der mittleren Weglängen und ω_1 und ω_2 die mittleren Geschwindigkeiten der beiden Molecularten. Da a_1 stets von a_2 verschieden ist, so gehen nach der einen Seite in jedem Augenblick des Diffusionsvorganges mehr Molecüle, als nach der anderen. Hierdurch würden innerhalb des Rohres Dichtigkeitsunterschiede entstehen. Da dies aber in Wirklichkeit nicht der Fall ist, so wird die Anzahl Molecüle berechnet, welche von der Seite des dichteren Gemisches zur Seite des dünneren wieder zurücktreten müssen, damit die Druckänderung ausgeglichen wird. Es erscheint aber nicht berechtigt, diese wieder zurücktretenden Molecüle bei der Berechnung des Diffusionscoëfficienten mit in Rücksicht zu ziehen, da sie zum reinen Diffusionsvorgang nicht gehören. Auch bewirken jene Dichtigkeitsänderungen, die in diesem Falle eine Folge der Diffusion selbst sind,

eine Verschiebung der Diffusionsgrenze und auch desjenigen Querschnittes, der bei der Berechnung des Diffusionscoefficienten zu Grunde gelegt wird.

Je grösser die Mengen der diffundirenden Gase sind, desto geringer werden die Dichtigkeitsänderungen und diese verschwinden ganz, wenn man sich unendliche Mengen der Gase durch das Diffusionsrohr verbunden denkt. Dann ist die Diffusion eine reine, und es gehen continuirlich a_1 Molecüle des Gases I gegen II und a_2 Molecüle des Gases II in umgekehrter Richtung, sodass jetzt der Vorgang ein stationärer ist.

Es ist bemerkenswerth, dass diese durch Verbindung unendlicher Mengen entstehende reine Diffusion bei den Verdampfungsversuchen, durch welche zuerst Stefan die Diffusionscoefficienten bestimmte, in der That verwirklicht wird. Denn sowohl die continuirlich Dampf producirende Flüssigkeit, als auch die Atmosphäre, die nach der Winkelmann'schen Anordnung ebenfalls continuirlich erneuert wird, kann als unbegrenzt angesehen werden.

Entsprechend der ursprünglichen Form ist für den Fall der unendlichen Mengen der Diffusionscoefficient gleich der halben Summe der Ströme dividirt durch das Dichtigkeitsgefälle, sodass man hat:

$$D = \frac{1}{2} (A_1 \omega_1 + A_2 \omega_2).$$

Für die Ursprungsschichten A_1 und A_2 hat man:

$$A_1 = \frac{\pi \omega_1}{4 C_1} \quad \text{und} \quad A_2 = \frac{\pi \omega_2}{4 C_2},$$

und für die Zusammenstösse C eines Molecüls in der Secunde gilt:

$$C_1 = N_1 \pi \zeta_1^2 \omega_1 \sqrt{2} + N_2 \pi \sigma^2 \sqrt{\omega_1^2 + \omega_2^2}$$

und
$$C_2 = N_2 \pi \zeta_2^2 \omega_2 \sqrt{2} + N_1 \pi \sigma^2 \sqrt{\omega_1^2 + \omega_2^2}.$$

Hier bedeuten ζ_1 und ζ_2 die Wirkungssphären der entsprechenden Molecüle und σ das arithmetische Mittel aus den Wirkungssphären beider Molecülsarten.

Benutzt man noch die auf p. 177 befindlichen Relationen:

$$\pi \zeta_1^2 \sqrt{2} = \frac{1}{l_1 N} \quad \text{und} \quad \pi \zeta_2^2 \sqrt{2} = \frac{1}{l_2 N}$$

und ferner:
$$\pi \sigma^2 = \frac{1}{4 \sqrt{2} N} \left(\frac{1}{\sqrt{l_1}} + \frac{1}{\sqrt{l_2}} \right)^2,$$

und endlich die Beziehung:

$$\omega_1^2 m_1 = \omega_2^2 m_2 = \omega^2 m,$$

wo ω und m für ein Vergleichsgas gelten, so bekommt man unter Beibehaltung der Abkürzung B als Diffusionscoefficienten für den Fall der unbegrenzten Mengen:

$$(II) D = \frac{\pi}{16} \omega \sqrt{m} \left\{ \frac{1}{m_1 \left(\frac{N_1}{N} \frac{1}{l_1 \sqrt{m_1}} + \frac{N_2}{N} B \right)} + \frac{1}{m_2 \left(\frac{N_2}{N} \frac{1}{l_2 \sqrt{m_2}} + \frac{N_1}{N} B \right)} \right\},$$

während die ursprüngliche Formel lautet:

$$(I) D = \frac{\pi}{8} \omega \sqrt{m} \left\{ \frac{1}{m_1 \left(\frac{N_1}{N_2} \frac{1}{l_1 \sqrt{m_1}} + B \right)} + \frac{1}{m_2 \left(\frac{N_2}{N_1} \frac{1}{l_2 \sqrt{m_2}} + B \right)} \right\},$$

Die auf der Diffusion unendlicher Mengen basirende Formel, in welcher $N = N_1 + N_2$, zeigt eine viel geringere Abhängigkeit vom Mischungsverhältniss, als die ursprüngliche. Bildet man nämlich hier das Verhältniss der Diffusionscoefficienten für die extremen Fälle, so wird:

$$\frac{D_0}{D_\infty} = \frac{\sqrt{m_2} + l_2 m_1 B \cdot \sqrt{m_2}}{\sqrt{m_1} + l_1 m_2 B \cdot \sqrt{m_1}}.$$

Dieser Ausdruck liefert für sehr verschiedene Moleculgewichte einen von Eins wenig abweichenden Werth.

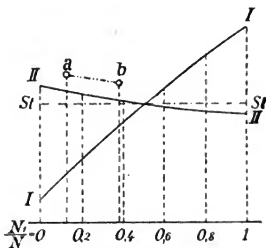
So ist für die Combination $H_2 - H_2O$ $\frac{D_0}{D_\infty} = 1,246$

und „ „ „ „ $H_2 - CO_2$ $\frac{D_0}{D_\infty} = 1,120.$

Ein sehr übersichtliches Bild von der Abhängigkeit der Grösse N_1/N liefert die graphische Darstellung der Function $D = f(N_1/N)_0$. So erhält man z. B. für die Combination Wasserdampf-Wasserstoff folgende Werthe der beiden Formeln:

Mischungsverhältniss			Diffusionscoefficient D	
$\frac{N_1}{N}$	oder	$\frac{N_1}{N_2}$	nach der ursprünglichen Formel I	nach der modificirten Formel II
0		0	0,0984	0,638
$\frac{2}{10}$		$\frac{1}{4}$	0,304	0,605
$\frac{3}{10}$		$\frac{2}{3}$	0,484	0,576
$\frac{4}{10}$		$\frac{3}{2}$	0,638	0,552
$\frac{5}{10}$		1	0,772	0,531
1		∞	0,886	0,513

Betrachtet man jetzt die N_1/N als Abscissen und die D als Ordinaten, so bekommt man in beistehender Figur für die ursprüngliche Formel (I) die mit *I*, für die modificirte Formel (II) die mit *II* bezeichnete Curve, während sich die Stefan'sche Formel, nach welcher der Diffusionscoefficient unabhängig vom Mischungsverhältniss ist, durch eine horizontale Gerade *St* darstellt. Die mittleren Neigungen der Curven *I* und *II* gegen diese Gerade sind ein Maass für die Abhängigkeit der Formeln (I) und (II) vom Mischungsverhältniss. Diese Abhängigkeit erweist sich bei Formel (II) im Vergleich zu derjenigen von (I) erstens als bedeutend geringer und zweitens als vom entgegengesetzten Vorzeichen.



Es soll nun im Folgenden dargelegt werden, dass die modificirte Formel die Versuchsergebnisse bedeutend besser wiedergibt, als die ursprüngliche. Dies zu zeigen, sind die Winkelmann'schen Verdampfungsversuche¹⁾ über die Combinationen H_2O-H_2 , H_2O-CO_2 und H_2O -Luft sehr geeignet. In der nachstehenden Tabelle enthält die erste Columnne die beobachteten, nach der Stefan'schen Formel²⁾ gefundenen, die zweite die nach (I) und die dritte die nach (II) berechneten Werthe von D .

	Beobachtet	Berechnet nach (I)	Berechnet nach (II)
$\frac{N_1}{N_2} = 288$ { H_2O-H_2	0,658	0,482	0,577
$\frac{N_1}{N_2} = 442$ { H_2O-CO_2	0,133	0,128	0,124
{ H_2O -Luft	0,193	0,159	0,155
$\frac{N_1}{N_2} = 44,8$ { H_2O-H_2	0,716	0,131	0,627
$\frac{N_1}{N_2} = 685,2$ { H_2O-CO_2	0,130	0,165	0,129
{ H_2O -Luft	0,203	0,184	0,174

Aus dieser Tabelle erkennt man, dass die nach der modificirten Formel berechneten Werthe eine bedeutend

1) Winkelmann, Wied. Ann. 22. p. 1. 1884.

2) Stefan, Wien. Ber. 68. 2. Abth. p. 408.

bessere Uebereinstimmung mit den beobachteten zeigen, als die aus der ursprünglichen Formel hervorgegangenen. Dies gilt namentlich für die Combination $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$. Markirt man für dieselbe die Werthe in der Figur, so erkennt man, dass ihre Verbindungslinie ab der Richtung der Curve II sehr gut folgt, während sie mit Curve I stark divergirt. Die durch Formel (II) gegebene Abhängigkeit vom Mischungsverhältniss entspricht demnach der Wirklichkeit. Diese Uebereinstimmung hat aber nur dann eine Bedeutung, wenn die zur Berechnung der Versuchsergebnisse dienende Stefan'sche Formel aus einer richtigen Theorie abgeleitet worden ist. Man kann aber auch, wie Winkelmann¹⁾ gezeigt hat, die Richtigkeit einer Diffusionstheorie prüfen, ohne die Diffusionscoefficienten zu berechnen. Die diesbezügliche Winkelmann'sche Bemerkung lautet:

„Lässt man Wasserdampf einmal in Wasserstoff, das andere mal in Kohlensäure unter ganz gleichen Umständen diffundiren, und bezeichnet man die in der Zeiteinheit durchtretende Dampfmenge bei der Diffusion in Wasserstoff mit $a_{1,2}$, diejenige in Kohlensäure mit $a_{1,3}$, so kann man setzen:

$$a_{1,2} = D_{1,2} \cdot f(P, p); \quad a_{1,3} = D_{1,3} \cdot f(P, p).$$

Es bezeichnet hier f eine nicht näher zu bezeichnende Function des Gesamtdruckes P von Gas und Dampf und des Maximaldruckes p des Dampfes. Man hat daher:

$$\frac{D_{1,2}}{D_{1,3}} = \frac{a_{1,2}}{a_{1,3}}.$$

In gleicher Weise lässt sich das Verhältniss der Diffusionscoefficienten für einen anderen Maximaldruck p' des Dampfes bestimmen und so eine Vergleichung der Theorie mit der Erfahrung ausführen, ohne dass eine Kenntniss der Function f nothwendig ist.“

Diese Verhältnisse sind für die obigen Combinationen für die beiden Mischungsverhältnisse $N_1/N_2 = 288/442$ und $N_1/N_2 = 44,8/685,2$ in folgender Tabelle zusammengestellt:

1) Winkelmann, l. c. p. 6.

		Beobachtet	Berechnet nach (I)	Berechnet nach (II)
1) $\frac{N_1}{N_2} = \frac{288}{442}$	$\frac{H_2O-H_2}{H_2O-CO_2}$	4,95	3,76	4,65
	$\frac{H_2O-Luft}{H_2O-CO_2}$	1,45	1,24	1,25
2) $\frac{N_1}{N_2} = \frac{44,8}{685,2}$	$\frac{H_2O-H_2}{H_2O-CO_2}$	5,52	0,80	4,75
	$\frac{H_2O-Luft}{H_2O-CO_2}$	1,56	1,11	1,35

Diese Zusammenstellung zeigt: Wächst das Verhältniss 1) nach der Beobachtung von 4,95 bis 5,52, so nimmt es nach der ursprünglichen Meyer'schen Formel von 3,76 bis 0,80 ab, nach der Formel (II) jedoch wächst es von 4,65 auf 4,75. Wächst ferner das zweite Verhältniss $\frac{H_2O-Luft}{H_2O-CO_2}$ von 1,45 auf 1,56, so nimmt es nach (I) von 1,24 auf 1,11 ab, wächst jedoch nach (II) von 1,25 auf 1,35. Die modificirte Formel zeigt also eine bedeutend bessere Uebereinstimmung.

Es ist noch zu bemerken, dass bei der Berechnung keine Rücksicht auf etwaige Aenderungen mit der Temperatur genommen werden konnte. Die directen Beobachtungen beziehen sich aber nicht auf die gleiche Temperatur. Eine unmittelbare Vergleichung ist aber nur statthaft, worauf Winkelmann schon hingewiesen hat, wenn die Diffusionscoefficienten der betrachteten drei Combinationen dieselbe Abhängigkeit von der Temperatur besitzen. Dies ist an sich nicht wahrscheinlich, und so könnte man einen Theil der obigen Differenzen auf diesen Umstand schieben. Andererseits kann, wie spätere Untersuchungen von Winkelmann ergeben, die Verschiedenheit der Temperaturcoefficienten für die einzelnen Combinationen keine so grosse sein, dass man damit die geringe Uebereinstimmung, welche Formel (I) liefert, erklären könnte.

§ 2. Die Erweiterung der Theorie auf den allgemeinen Fall.

Man kann die modificirte Meyer'sche Theorie auch durch Complicationen der Verdampfungsversuche prüfen. Bisher wurde stets eine einfache Flüssigkeit in ein einfaches Gas verdampft. Die drei möglichen Complicationen sind:

1) Verdampfung eines Flüssigkeitsgemisches in ein einfaches Gas, 2) Verdampfung einer einfachen Flüssigkeit in ein Gasgemisch, 3) Verdampfung eines Flüssigkeitsgemisches in ein Gasgemisch.

Dieser letzte Fall repräsentirt den allgemeinsten, wenn man die Gemische aus beliebig vielen Bestandtheilen zusammengesetzt annimmt. Es lohnt sich, diesen allgemeinsten Fall theoretisch zu behandeln; denn man gelangt zu einem Ausdruck, der gerade infolge der Verallgemeinerung das Bildungsgesetz zeigt, sodass man alle einfacheren Fälle durch eine bequeme Specialisirung erhält, welche in einem blossen Ersetzen der allgemeinen Indices durch bestimmte dem betreffenden Fall entsprechende Nummern besteht.

Es mögen sich also zwei Gasgemische von beliebig vielen Bestandtheilen durchdringen. Man habe unendliche Mengen von gleichem Druck. Auf der einen z. B. linken Seite des Diffusionsrohres befinde sich das Gemisch I, welches aus r einzelnen Gasen bestehen mag; das Gemisch II auf der rechten Seite besitze $s - r$ Bestandtheile. Die Nummer des Gases soll zugleich der Index für seine Constanten sein, sodass für die Gase des Gemisches I die Indices $1, 2, 3 \dots r$ und für die des Gemisches II die Indices $r, r+1, r+2 \dots s$ gelten. Zwei ganz beliebige Gase besitzen die Indices i und k . Die pro Raumeinheit gerechnete Molecülzahl oder kürzer spezifische Molecülzahl, mit welcher ein Gas i vor der Diffusion in seinem Gemisch vertreten ist, werde mit N_i^0 bezeichnet; diejenige Molecülzahl jedoch, welche das Gas i nach dem Eintreten des stationären Zustandes in der Raumeinheit des Diffusionsrohres besitzt, heisse N_i .

Sollen die Gasgemische vor der Diffusion gleichen Druck haben, so müssen sie dieselbe Molecülzahl N besitzen.

Bei der Diffusion enthält ebenfalls die Raumeinheit N Molecüle, da an allen Stellen des Diffusionsrohres der gleiche Gesamtdruck herrscht. Man hat daher die beiden Gleichungen:

$$(1) \quad N_1^0 + N_2^0 + \dots + N_r^0 = N_{r+1}^0 + N_{r+2}^0 + \dots + N_s^0 = N$$

und:

$$(2) \quad N_1 + N_2 + \dots + N_r + N_{r+1} + \dots + N_s = N.$$

Jedes Gas hat innerhalb des Diffusionsrohres eine variable Dichte. Die Gase des Gemisches I werden von links nach rechts dünner, die von II dichter. Das Dichtigkeitsgefälle eines Gases i , d. h. die Zunahme der spezifischen Molecülzahl pro Längeneinheit des Rohres, werde mit n_i bezeichnet. Betrachtet man jetzt zwei um eine Längeneinheit entfernte Querschnitte x' und x'' und bezeichnet die dort vorhandenen spezifischen Molecülzahlen mit $N_1', N_2' \dots N_r'$, resp. $N_1'', N_2'' \dots N_s''$, so gelten folgende Beziehungen:

$$\begin{array}{ll} N_1' = N_1'' + n_1 & \text{und} \quad N_{r+1}' = N_{r+1}'' - n_{r+1} \\ N_2' = N_2'' + n_2 & N_{r+2}' = N_{r+2}'' - n_{r+2} \\ \vdots & \vdots \\ N_r' = N_r'' + n_r & N_s' = N_s'' - n_s. \end{array}$$

Summirt man beide Gleichungssysteme für sich, so erhält man:

$$(3) \quad a) \sum_1^r N' = \sum_1^r N'' + \sum_1^r n_i \quad \text{und} \quad b) \sum_{r+1}^s N' = \sum_{r+1}^s N'' - \sum_{r+1}^s n_i.$$

Die Summen $\sum_1^r n_i$ und $\sum_{r+1}^s n_i$ sind aber die Dichtigkeitsgefälle der beiden Gemische, denn sie treten als Zunahme der spezifischen Molecülzahlen pro Längeneinheit auf. Man erhält somit den Satz:

„Das Dichtigkeitsgefälle eines Gemisches ist gleich der Summe der Dichtigkeitsgefälle der einzelnen Componenten.“

Addirt man alle Gleichungen:

$$\begin{array}{ll} N_1' = N_1'' + n_1 & N_{r+1}' = N_{r+1}'' - n_{r+1} \\ N_2' = N_2'' + n_2 & N_{r+2}' = N_{r+2}'' - n_{r+2} \\ \vdots & \vdots \\ N_r' = N_r'' + n_r & N_s' = N_s'' - n_s \end{array}$$

und berücksichtigt, dass nach Gleichung (2):

$$\sum_1^s N' = \sum_1^s N'' = N, \quad \text{so ergibt sich:}$$

$$\sum_1^r n_i = \sum_{r+1}^s n_i = n.$$

Dies bedeutet: „Die Dichtigkeitsgefälle der beiden Gemische sind gleich.“

Entsprechend dem Fall zweier einfachen Gase ist der

Diffusionscoefficient zweier Gemische gleich der halben Summe der Ströme dividirt durch das Dichtigkeitsgefälle. Vom Gemisch I gehen nun:

$$a_I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=r} n_i \omega_i \Delta_i$$

Moleküle von links nach rechts und entgegen kommen vom Gemisch II:

$$a_{II} = \frac{1}{2} \sum_{i=r+1}^{i=s} n_i \omega_i \Delta_i,$$

sodass man für D erhält:

$$D = \frac{1}{2} \frac{a_I + a_{II}}{n} = \frac{1}{4} \frac{\sum_{i=1}^{i=s} n_i \omega_i \Delta_i}{n}.$$

Für die Ursprungsschichten Δ gilt nun wie früher:

$$\Delta_i = \frac{\pi \omega_i}{4 C_i}$$

und für die Zusammenstösse C_i eines Molecüls in der Sekunde hat man:

$$C_i = \sum_{k=1}^{k=s} N_k \pi \sigma_{ik}^2 \sqrt{\omega_i^2 + \omega_k^2},$$

wobei zu berücksichtigen ist, dass der Term $N_i \pi \sigma_{ii}^2 \sqrt{\omega_i^2 + \omega_i^2}$, welcher die Anzahl der Zusammenstösse mit Molekülen gleicher Gattung bedeutet, mit der Form $N_i \pi \zeta_i^2 \omega_i \sqrt{2}$ identisch ist. Die Wirkungssphären ζ folgen der Beziehung:

$$\pi \zeta_i^2 \sqrt{2} = \frac{1}{l_i N}$$

und für die arithmetischen Mittel je zweier gilt:

$$\pi \sigma_{ik}^2 = \frac{1}{4 \sqrt{2} N} \left(\frac{1}{V l_i} + \frac{1}{V l_k} \right)^2.$$

Berücksichtigt man noch die Relation:

$$\omega_i^2 m_i = \omega^2 m,$$

wo ω und m wieder für ein Vergleichsgas gelten, so erhält man unter Anwendung der Abkürzung:

$$B_{ik} = \frac{1}{4 \sqrt{2}} \left(\frac{1}{V l_i} + \frac{1}{V l_k} \right)^2 \sqrt{\frac{m_i + m_k}{m_i m_k}},$$

für den Diffusionscoefficienten zweier Gemische den Ausdruck:

$$D = \frac{\pi}{16} \omega \sqrt{m} \left\{ \frac{\frac{n_1}{n}}{m_1 \left(\frac{N_1}{N} B_{11} + \frac{N_2}{N} B_{12} + \frac{N_3}{N} B_{13} + \dots + \frac{N_s}{N} B_{1s} \right)} + \frac{\frac{n_2}{n}}{m_2 \left(\frac{N_1}{N} B_{21} + \frac{N_2}{N} B_{22} + \frac{N_3}{N} B_{23} + \dots + \frac{N_s}{N} B_{2s} \right)} + \dots + \frac{\frac{n_s}{n}}{m_s \left(\frac{N_1}{N} B_{s1} + \frac{N_2}{N} B_{s2} + \frac{N_3}{N} B_{s3} + \dots + \frac{N_s}{N} B_{ss} \right)} \right\},$$

der sich in folgende kürzere, das Bildungsgesetz besonders hervorhebende Form schreiben lässt:

$$D = \frac{\pi}{16} \omega \sqrt{m} \sum_{i=1}^{i=s} \frac{\frac{n_i}{n}}{m_i \sum_{k=1}^{k=s} \frac{N_k}{N} B_{ik}}.$$

Dieser allgemeine Ausdruck enthält unter anderen den Specialfall, dass ein Flüssigkeitsgemisch in ein einfaches Gas verdampft.

Es sind vom Verfasser zahlreiche Versuche mit Flüssigkeitsgemischen angestellt worden in der Absicht, eine Bestätigung der erweiterten Theorie zu erhalten. Eine solche konnte jedoch nur in sehr unzureichender Weise erlangt werden. Denn es eignen sich zu genanntem Zwecke gemäss den Konowalow'schen Untersuchungen über die Dampfspannung von Flüssigkeitsgemischen¹⁾ nur diejenigen Combinationen, die in der Curve, welche die Abhängigkeit der Dampfspannungen vom Procentgehalt darstellt, ein Maximum oder ein Minimum besitzen. Denn nur bei einem solchen Maximum oder Minimum hat der abgehende Dampf dieselbe Zusammensetzung, wie die zurückbleibende Flüssigkeit. Für alle anderen Stellen der Curve ist die Zusammensetzung des Dampfes unbekannt und in jedem Augenblick eine andere, sodass die Berechnung des Diffusionscoefficienten unmöglich

1) Konowalow, Wied. Ann. 14. p. 34. 1881.

wird. Ein Beispiel dieser brauchbaren Combinationen ist Ameisensäure-Wasser, welche in jener Curve ein Minimum besitzt, und zwar bei 77,5 Proc. Gehalt an Ameisensäure. Für dieses Gemisch ist die Uebereinstimmung der Versuchsergebnisse mit der theoretischen Berechnung eine befriedigende, was jedoch noch keine entscheidende Bedeutung haben kann, wenn nicht auch für andere Combinationen dieser Art eine Uebereinstimmung nachgewiesen wird. Die Untersuchungen in dieser Richtung sind aber wegen langwieriger Vorarbeiten und der geringen Wahrscheinlichkeit eines Erfolgs nach den vom Verfasser gemachten Erfahrungen nicht geeignet zu einer experimentellen Bestätigung der erweiterten Theorie. Es empfiehlt sich vielmehr für diesen Zweck, den praktisch leichter zu behandelnden Fall zu verfolgen, dass eine einfache Flüssigkeit in einer zusammengesetzten Atmosphäre verdampft.

Für diesen Fall hat man in dem allgemeinen Ausdruck zu setzen $r = 1$ und $s = 3$, sodass Index 1 für die Flüssigkeit, 2 und 3 für die Bestandtheile der Atmosphäre gilt. Es wird dann:

$$D = \frac{\pi}{16} \omega \sqrt{m} \left\{ \frac{1}{m_1 \left(\frac{N_1}{N} \frac{1}{l_1 \sqrt{m_1}} + \frac{N_2}{N} B_{12} + \frac{N_3}{N} B_{13} \right)} + \frac{\frac{n_2}{n_2 + n_3}}{m_2 \left(\frac{N_2}{N} \frac{1}{l_2 \sqrt{m_2}} + \frac{N_1}{N} B_{12} + \frac{N_3}{N} B_{23} \right)} + \frac{\frac{n_3}{n_2 + n_3}}{m_3 \left(\frac{N_3}{N} \frac{1}{l_3 \sqrt{m_3}} + \frac{N_1}{N} B_{13} + \frac{N_2}{N} B_{23} \right)} \right\}.$$

Setzt man nun:

$$\frac{N_1}{N} = \frac{p}{P} = \mu,$$

wobei p den Sättigungsdruck des Dampfes und P den Barometerstand bedeutet, und das nach Volumtheilen gerechnete Mischungsverhältniss der Atmosphäre $N_2/N_3 = \lambda$, so wird:

$$\frac{N_2}{N} = \frac{\lambda(1-\mu)}{1+\lambda} \quad \text{und} \quad \frac{N_3}{N} = \frac{1-\mu}{1+\lambda},$$

ferner: $\frac{n_2}{n_2 + n_3} = \frac{\lambda}{1 + \lambda}$ und $\frac{n_3}{n_2 + n_3} = \frac{1}{1 + \lambda}$.

Man wird Gasgemische wählen, deren Bestandtheile in Bezug auf den betreffenden Dampf möglichst verschiedene Diffusionscoefficienten besitzen, z. B. Wasserstoff und Kohlensäure.

Schlussbemerkung.

Zu Anfang der vorliegenden Arbeit ist der Grund angegeben, der die Abhängigkeit des Diffusionscoefficienten vom Mischungsverhältniss verlangt. Es ist auch, wie schon Hausmaninger¹⁾ hervorgehoben hat, nicht ersichtlich, von welchen Grössen der Diffusionscoefficient noch abhängen soll, und wenn Waitz²⁾ für verschiedene Querschnitte des Diffusionsrohres verschiedene Diffusionscoefficienten erhält, so kann dies nur dem Einflusse der abschliessenden Wände zugeschrieben werden.

So musste es wünschenswerth erscheinen, diesen alterierenden Einfluss der Wände zu erkennen und die Meyer'sche Formel dahin zu modificiren, dass sie für den reinen stationären Vorgang, den man durch Verbindung unendlicher Mengen erhält, Giltigkeit hat, zumal da bei den Verdampfungsversuchen, welche die eleganteste Methode zur Bestimmung der Diffusionscoefficienten repräsentiren, dieser stationäre Vorgang in Frage kommt.

Dresden, im April 1890.

1) Hausmaninger, Wien. Ber. 86. 2. Abth. 1882.

2) Waitz, Wied. Ann. 17. p. 201. 1882.

III. *Ueber eine Anwendung des Wasserdampf-calorimeters zur Bestimmung von Verdampfungswärmen; von K. Wirtz.*

Die Herren Bunsen¹⁾ und Joly²⁾ haben vor einiger Zeit unabhängig voneinander ein Dampfcalorimeter beschrieben, das an Genauigkeit dem Bunsen'schen Eiscalorimeter kaum nachsteht, dieses aber in Betreff der einfachen und bequemen Handhabung bei weitem übertrifft. Bei einiger Uebung kann man mit demselben leicht 2—3 Versuche in einer Stunde ausführen, und im physikalischen Practicum erhalten selbst ungeübte Beobachter mit dem Apparate weit bessere Resultate, als etwa mit dem Mischungsverfahren.

Die Methode lässt sich aber nicht nur zur Bestimmung specifischer Wärmen benutzen, sondern gibt auch ein besonders bequemes Verfahren an die Hand, die latente Verdampfungswärme von bei niedriger Temperatur siedenden Substanzen zu bestimmen. Hr. Joly hat schon darauf aufmerksam gemacht, dass man mit dem Dampfcalorimeter bei gleichem Verfahren entweder die specifische Wärme eines Körpers bestimmen kann, indem man die latente Verdampfungswärme des Wassers als bekannt voraussetzt oder die latente Verdampfungswärme des Wassers, indem man einen Körper von bekannter specifischer Wärme benutzt. Es liegt auf der Hand, dass man ebenso die latente Verdampfungswärme anderer Substanzen würde bestimmen können, wenn man das Siedegefäss des Calorimeters statt mit Wasser mit der betreffenden Substanz beschicken würde. Allein dies Verfahren hat den Nachtheil, dass es grosse Mengen reiner Substanz erfordert.

Man kann aber die latente Verdampfungswärme aller der Substanzen, deren Siedepunkt unter 100° liegt, auch auf andere Weise mit dem Dampfcalorimeter bestimmen und dabei das Wasser als Siedeflüssigkeit beibehalten.

1) Bunsen, Wied. Ann. 31. p. 1. 1887.

2) Joly, Proc. of the Roy. Soc. of Lond. 41. p. 352. 1886.

Zu dem Ende wird eine abgewogene Menge G der zu untersuchenden Substanz vollständig in dem Wasserdampfstrom des Dampfc calorimeters verdampft. Die hierzu nöthige Wärmemenge wird dem Wasserdampfe entzogen, wodurch sich, genau wie bei Bestimmung der specifischen Wärme eines Körpers mit dem Dampfc calorimeter, ein Theil des Wasserdampfes condensiren muss. Bezeichnet man das Gewicht des condensirten Wasserdampfes mit w , die latente Verdampfungswärme des Wassers mit λ , so ist die gesammte Verdampfungswärme der zu untersuchenden Flüssigkeit von ihrer Temperatur vor dem Versuche bis zu ihrer Siedetemperatur:

$$Q = \frac{w \cdot \lambda}{G}.$$

Der Apparat.

Zur Entwicklung des Wasserdampfes benutzte ich einen Kessel aus Weissblech von 12 cm Höhe und 20 cm Durchmesser. *A* Fig. 1. In der Mitte des abnehmbaren Deckels befand sich eine kleine 3 cm weite und 4 cm lange Ansatzröhre, auf welche mittelst einer gleichen Ansatzröhre eine Blechhülse *B* gesteckt war, die zur Aufnahme eines 30 cm langen und 8 cm weiten Glasrohres *C* diente. Das obere Ende dieser Röhre war ebenfalls mit einer Blechhülse *D* versehen, auf deren Rand zum Verschlusse des Calorimeters zwei Bimsteinstücke *EE* gelegt werden konnten. Jedes derselben hatte am Rande einen halbkreisförmigen Einschnitt, sodass beim Verschliessen des Calorimeters noch eine 2 cm weite Ausflussöffnung für den Dampf blieb. Die Benutzung der Glasröhre statt der Metallgefässe, wie sie Bunsen und Joly anwenden, hat den Vorthail, dass man den in das Calorimeter gebrachten Körper stets sehen und leicht con-

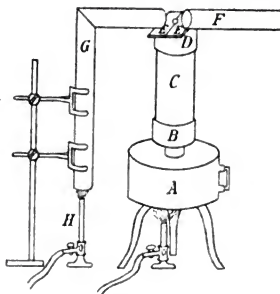


Fig. 1.

troliren kann, ob nicht durch Anstossen desselben an die Wandungen des Glascyllinders oder durch Herausspritzen von Flüssigkeit infolge zu heftigen oder stossweisen Siedens aus den Aufnahmegefässen, wie sie weiter unten beschrieben werden, ein fehlerhaftes Resultat bedingt wird. Um das Mitreissen von Wassertheilchen aus dem Kessel in die Glasröhre möglichst zu verhindern, wurde in das Verbindungsstück *B* zwischen Dampfkessel und Calorimeter ein Drahtnetz und ausserdem etwas über dem Boden des Calorimeters eine kleine Metallplatte angebracht, die einen etwas kleineren Durchmesser als das Glasrohr besass, sodass der Dampf beim Eintritt in das Calorimeter erst gegen die Metallplatte prallte und dann seinen Weg zwischen der Glaswand und dem Rande der Metallplatte nehmen musste. Der ausströmende Dampf wurde mittelst eines 9 cm weiten Rohres *F*, das in ein Ofenrohr mündete, abgesaugt. Die Tropfenbildung an der Grenzschicht zwischen Luft und Dampf verhinderte ich dadurch, dass ich den Aufhängedraht über der Ausflussöffnung des Calorimeters von einem heissen Luftstrome von ca. 200° C. umspülen liess, der leicht durch ein rechtwinklig gebogenes Rohr *G*, unter dessen untere Oeffnung ein Bunsenbrenner *H* gesetzt wurde, erzeugt werden konnte.

Anfangs liess ich die Substanzen, deren Verdampfungswärme bestimmt werden sollte, in Glasgefässen von 10 cm Länge und 2 cm Weite, deren offenes Ende zu einer 0,5 cm weiten, u-förmig gebogenen Röhre ausgezogen war, verdampfen. Dieselben wurden vor dem Einsetzen in das Calorimeter mit der zum Versuche nöthigen Flüssigkeitsmenge gefüllt, gewogen und dadurch verschlossen, dass man die Oeffnung in ein Näpfchen mit Quecksilber tauchte, worauf sie in einen Raum von constanter Temperatur gebracht wurden. Der Quecksilberverschluss verhinderte ein Verdampfen der Flüssigkeit und konnte kurz vor dem Versuche sehr rasch entfernt werden. Die bei diesem Verfahren für die latente Verdampfungswärme gefundenen Werthe waren jedoch zu gross. Für Aethyläther z. B. ergab sich ein Werth, der 5 Proc. grösser als der von Regnault gefundene war. Bessere Resultate erhielt ich, wenn ich der Ausflussöffnung die-

selbe Weite gab, wie sie das Glasgefäß besass; indessen waren auch dann die Werthe noch zu gross. Es trat höchst wahrscheinlich ein Verdampfen unter erhöhtem Druck ein. Erst nachdem ich einfache, noch mit einem Glasmantel umgebene Reagenzröhren benutzte, erzielte ich brauchbare Resultate.

Die zu den unten mitgetheilten Versuchen verwendeten Reagenzröhren waren 23 mm weit und 75 mm lang, während der Glasmantel, dessen Weite so bemessen war, dass das Reagenzrohr bequem in denselben gesteckt werden konnte, eine Länge von 55 mm und eine Wandstärke von 1,2 mm besass. An seinem oberen Ende war der Glasmantel mit einem Rande versehen, der eine bequeme Aufhängung über dem Platinkorbe, welcher zum Auffangen des condensirten Wassers diente, ermöglichte und gleichzeitig den Träger für das Reagenzrohr abgab, indem sich dessen Rand auf den Rand des Glasmantels legte (siehe Fig. 2). Bei dieser Anordnung wird die Erwärmung des Dampfes der zu untersuchenden Substanz über deren Siedetemperatur nicht nur durch den Glasmantel und dadurch sehr herabgedrückt, dass man das Glasgefäß sehr kurz macht, sondern auch durch ein möglichst rasches Sieden, das sich herbeiführen lässt, wenn man den Boden des Reagenzrohres sehr dünnwandig nimmt. Dem Herausspritzen von Flüssigkeit, was bei so kurzen Glasgefässen und raschem Sieden fast immer eintritt, ist leicht vorzubeugen, indem man die inneren Wandungen des Reagenzrohres mit Platinnetz auskleidet und dasselbe ausserdem noch mit einem Deckel aus Platinnetz versieht. Da bei dieser Form der Aufnahmegefässe ein Verschluss, der rasch gelöst werden kann, nur schwer anzubringen ist, so musste die Wägung der zu verdampfenden Flüssigkeit unmittelbar vor dem Versuche stattfinden. Ich liess daher in einem Raume, der neben dem Zimmer lag, in dem sich das Dampfc calorimeter befand, die Flüssigkeiten, deren Verdampfungswärmen bestimmt werden sollte, in Glasflaschen so lange stehen, bis sie die sehr constante Temperatur dieses Raumes angenommen hatten. Hierauf wurde die zum Versuche nöthige Flüssigkeitsmenge in das im nämlichen Raume aufgehängte



Fig. 2.

Glasgefäss gefüllt und das Gewicht mittelst einer Bunge'schen Wage, die in demselben Zimmer aufgestellt war, bestimmt, worauf das Glasgefäss nebst Inhalt rasch in das Calorimeter gebracht wurde. Der Fehler, der durch das Verdunsten der Flüssigkeit von der Zeit der Wägung bis zum Einsetzen in das Calorimeter entstehen konnte, lag innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler. Bei Aethyläther z. B., bei dem ein Verlust durch Verdunsten das Resultat am meisten beeinflussen musste, betrug dieser Verlust innerhalb der genannten Zeit etwa 10 mg. Um zu entscheiden, in wie weit eine Ueberhitzung des zu untersuchenden Dampfes an den Wandungen des Reagenzrohres die Resultate beeinflusst, liess ich die nämliche Flüssigkeitsmenge in Gefässen von verschiedener Länge verdampfen. Die grössten Differenzen (dieselben traten bei Aethyläther und Aethylalkohol auf) betrugen bei Benutzung von Reagenzröhren gleicher Weite, von denen das eine 12 cm, das andere nur halb so lang war, nicht ganz 1 Proc.

Wählte ich noch kürzere Röhren, so war ein Unterschied nicht mehr zu bemerken. Auch bei Anwendung eines zweiten Glasmantels erhielt ich keine anderen Resultate.

Daraus geht hervor, dass ein Fehler infolge Ueberhitzung des Dampfes bei der angegebenen Anordnung nicht eintritt. Die Uebereinstimmung der einzelnen Beobachtungen untereinander kann als eine befriedigende bezeichnet werden, denn die Abweichung derselben vom Mittel beträgt, wie die weiter unten mitgetheilten Tabellen zeigen, höchstens $\frac{1}{2}^{\circ}$.

Ausführung eines Versuches.

Nachdem das Wasser im Dampfkessel, der vor jedem Versuche bis zu einer bestimmten Marke des Wasserstandsrohres gefüllt wird, zum Sieden gekommen ist, wird in das Aufnahmegefäss, das mit Platinkorb 36,920 g wog, Chloroform gefüllt. Eine neue Wägung ergab das Gewicht desselben zu 23,015 g, seine Temperatur betrug $14,4^{\circ}$. Danach werden die Bimsteinstücke von der Calorimeteröffnung weggenommen und das Glasgefäss möglichst rasch in den Wasserdampfstrom gebracht, worauf das Calorimeter wieder verschlossen und die Bunsenflamme zur Erzeugung des heissen

Luftstromes angezündet wird: Nach 15 Minuten zeigt die Wage eine nahezu constante Einstellung, nach 30 Minuten ist die Substanz vollständig verdampft, denn eine weitere Abnahme des Gewichtes findet nicht mehr statt, vielmehr beginnt jetzt eine langsame Zunahme, die auch eintritt, wenn man das Reagenzrohr leer in das Calorimeter bringt.

Eine constante Einstellung der Wage, wie sie die Herren Bunsen und Joly erreicht haben, konnte ich trotz aller Vorsichtsmaassregeln gegen Wärmeabgabe nach Aussen und das Mitreissen von Wassertheilchen vom Dampfkessel in das Calorimeter weder nach der Anordnung von Bunsen, noch nach derjenigen von Joly erzielen, vielmehr zeigte sich bei der Wägung im Dampfe bei den zahlreichen in dieser Richtung angestellten Versuchen immer eine fortgesetzte Zunahme des Gewichtes, deren Betrag innerhalb 5 Minuten je nach der Grösse der Oberfläche des in den Dampfstrom gebrachten Körpers zwischen 1 und 2,5 mg schwankte; bei gleicher Masse war sie am grössten für Körper von grosser Oberfläche.¹⁾ Diese Zunahme ist jedoch so constant, dass man durch sie leicht den richtigen Moment erkennen kann, in welchem der Versuch beendet ist.

Bei dem hier mitgetheilten Versuche war dieser Moment, wie schon erwähnt, nach 30 Minuten eingetreten; die jetzt vorgenommene Wägung lieferte das Gewicht 41,090 g.

Um die infolge des Verdampfens des Chloroforms condensirte Wassermenge zu finden, ist von diesem Gewichte das Gewicht des Aufnahmegefässes mit Platinkorb und Aufhängedraht plus der Wassermenge, welche dasselbe bei seiner Erwärmung im Wasserdampfe von 14,4° auf 99,1°, die Siedetemperatur des Wassers, condensirt hat, plus der oben erwähnten constanten Gewichtszunahme nach 30 Minuten abzuziehen. Als Mittel aus mehreren Versuchen ergab sich dieses Gewicht zu 38,096 g.

Es ist leicht einzusehen, dass bei unseren Versuchen eine Correction wegen des Auftriebes des strömenden Wasserdampfes, wie sie Bunsen²⁾ zu bestimmen sucht, nicht anzu-

1) Bei den zu den Versuchen über Verdampfungswärmen benutzten Glasgefässen betrug diese Zunahme in 30 Minuten circa 15 mg.

2) Bunsen, l. c. p. 4.

bringen ist, da die zur Verdampfung des Chloforms erforderte Wärmemenge als Differenz zweier Wägungen bestimmt wird. Durch den ersten Versuch wird bestimmt die Wassermenge, welche condensirt wird durch Erwärmung des Aufnahmegefäßes auf die Siedetemperatur des Wassers und die Verdampfung des Chloroforms; bei dem zweiten Versuche, der von dem ersten nur dadurch verschieden ist, dass kein Chloroform eingefüllt wird, die Wassermenge, welche condensirt wird durch die Erwärmung des Aufnahmegefäßes allein auf die Temperatur des Wasserdampfes.

Bei beiden Versuchen ist der Auftrieb durch den Wasserdampf der gleiche, die Differenz der bei den zwei Versuchen gefundenen Gewichte enthält denselben daher nicht mehr.

In unserem Beispiele ergibt sich mithin die durch Verdampfung des Chloroforms condensirte Wassermenge gleich $41,090 - 38,096 = 2,994$ g oder auf den luftleeren Raum reducirt gleich $2,995$ g. Da die latente Verdampfungswärme des Wassers für die Siedetemperatur $99,1^{\circ}$ den Werth $537,1$ besitzt, so erhält man als gesammte Verdampfungswärme des Chloroforms von $14,4^{\circ}$ bis zu seiner Siedetemperatur $60,5^{\circ}$:

$$Q = \frac{2,995 \cdot 537,1}{23,015} = 69,89.$$

Es könnte gegen diese Berechnung der Einwand erhoben werden, dass ja der Chloroformdampf bis auf die Temperatur des Wasserdampfes erhitzt würde, allein dies geschieht nicht in dem Reagenzrohre und die dadurch condensirte Wassermenge wird also auch nicht in dem Platingefässe aufgefangen.

Man könnte ferner einwenden, dass am Ende des Versuchs das Reagenzrohr noch Chloroformdampf enthält. Dies lässt sich jedoch dadurch widerlegen, dass man nur kleine Mengen, etwa 2 g, zum Verdampfen bringt. Berechnet man alsdann unter der Voraussetzung, dass das Gefäß bei Schluss des Versuchs mit Wasserdampf gefüllt ist, die geringe condensirte Wassermenge und aus dieser die Verdampfungswärme, so findet man denselben Werth, der sich auch bei Anwendung grosser Substanzmengen ergibt, während, wenn Substanz zurückgeblieben wäre, sich ein um mehrere Pro-

cente grösserer Werth herausstellen müsste. Auch qualitativ kann man leicht nachweisen, dass nichts von der verdampften Flüssigkeit in den Aufnahmegefässen zurückbleibt; man braucht zu dem Zwecke nur Brom in denselben zu verdampfen. Die nach einiger Zeit eintretende Farblosigkeit der Reagenzröhre ist ein Beweis, dass dieselbe nur noch mit Wasserdampf gefüllt ist.

Resultate.

Die Versuche erstrecken sich auf Aceton, Aethylalkohol, Aethylbromid, Benzol, Chlorkohlenstoff, Essigäther, Methylalkohol, Aethyläther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die sieben erstgenannten Substanzen zeigten constanten Siedepunkt und wurden daher als chemisch rein direct zu den Versuchen benutzt, während der Aethyläther vorher nochmals einer Destillation über Natrium unterworfen, das Chloroform mit Schwefelsäure und der Schwefelkohlenstoff durch Schütteln mit Quecksilber gereinigt wurde.

In den folgenden Tabellen bedeutet T_w die Siedetemperatur des Wassers, T diejenige der untersuchten Substanz, t ihre Anfangstemperatur und G ihr Gewicht, w die der Verdampfungswärme entsprechende condensirte Wassermenge, Q' die aus der Beobachtung sich ergebende gesammte Verdampfungswärme der untersuchten Substanz von t^0 bis T^0 , Q die gesammte Verdampfungswärme von 0^0 bis T^0 , die sich aus Q' durch Addition der Flüssigkeitswärme von 0^0 bis t^0 ergibt, endlich λ die latente Verdampfungswärme. Zur Berechnung von Q und λ wurden die von Regnault gefundenen Werthe für die specifischen Wärmen der Flüssigkeiten benutzt, nur bei der Berechnung von λ für Methylalkohol ist der von Andrews angegebene Werth 0,613 zwischen 12^0 und 66^0 verwendet. Die Siedetemperaturen T sind einmal bei einem Barometerstande von 742 mm beobachtet worden; um den Veränderungen derselben mit dem Barometerstande Rechnung zu tragen, wurde angenommen, es änderte sich die Siedetemperatur anderer Flüssigkeiten in der nämlichen Weise, wie die von Wasser. Die mitgetheilten Gewichte sind auf den luftleeren Raum reducirt.

Aceton. C_3H_6O .

T_w	T	t	G	w	Q'
99,5	56,4	18,9	9,376	2,541	145,51
99,5	56,4	18,3	7,965	2,165	145,94
99,8	56,7	18,5	11,876	3,225	145,75
99,8	56,7	18,1	13,039	3,534	145,46
99,8	56,7	19,2	11,421	3,094	145,39
99,7	56,6	19,2	11,521	3,124	145,53
Mittel:	99,7	56,6			145,60

$$Q = 155,21 \quad \text{Nach Regnault} \quad 153,652 \quad 159,739$$

$$\lambda = 125,28 \quad T = 56,3 \quad T = 56,8$$

Aethyläther. $C_4H_{10}O$.

T_w	T	t	G	w	Q'
99,6	34,5	19,8	12,028	2,154	96,13
99,6	34,5	20,0	11,029	1,978	96,27
99,6	34,5	19,5	11,811	2,128	96,72
99,6	34,5	19,5	8,929	1,603	96,37
99,6	34,5	19,6	8,648	1,556	96,58
99,6	34,5	19,9	8,688	1,564	96,63
Mittel:	99,6	34,5			96,45

$$Q = 106,99 \quad \text{Regnault} \quad 109,117; \quad T = 34,83$$

$$\lambda = 88,39 \quad \text{Favre u. Silbermann} \quad 91,11 \quad \text{Brix} \quad 89,96; \quad T = 34,9 \quad \text{Andrews} \quad 90,45; \quad T = 34,9$$

Aethylalkohol. C_2H_6O .

T_w	T	t	G	w	Q'
99,6	78,1	19,3	9,278	4,206	243,35
99,6	78,1	19,1	9,272	4,204	243,39
99,6	78,1	19,5	10,273	4,664	243,60
99,6	78,1	19,7	10,156	4,611	243,71
99,6	78,1	19,6	9,388	4,262	243,70
99,5	78,0	19,7	9,279	4,212	243,67
Mittel:	99,6	78,1			243,57

$$Q = 254,67 \quad \text{Regnault} \quad 265,519; \quad T = 77,95$$

$$\lambda = 205,07 \quad \text{Favre u. Silbermann} \quad 208,92 \quad \text{Andrews} \quad 202,40; \quad T = 77,9$$

Aethylbromid. C_2H_5Br .

T_w	T	t	G	w	Q'
99,3	38,1	14,0	11,643	1,421	65,54
99,3	38,1	14,2	22,908	2,785	65,28
99,3	38,1	14,2	20,939	2,555	65,52
99,5	38,3	13,7	19,440	2,388	65,95
99,2	38,0	20,2	20,446	2,439	64,07
Mittel:	99,3	38,2			65,27

$$Q = 68,54 \quad \text{Berthelot} \quad 61,85$$

$$\lambda = 60,37$$

Benzol. C_6H_6 .

T_w	T	t	G	w	Q'
99,6	80,1	19	11,937	2,677	120,38
99,3	79,8	20,5	13,325	2,975	119,84
99,6	80,1	20,1	16,205	3,615	119,75
99,6	80,1	20,1	13,387	2,993	120,01
99,6	80,1	20,1	11,464	2,575	120,57
99,6	80,1	20,1	11,984	2,686	120,35
Mittel:	99,6	80,1	19,8		120,15

$$Q = 127,95 \quad \text{Regnault} \quad 127,399; \quad T = 80,45$$

$$\lambda = 92,91$$

Chlorkohlenstoff. CCl_4 .

T_w	T	t	G	w	Q'
99,5	76,1	13	22,565	2,506	59,61
99,5	76,1	13,1	19,019	2,097	59,19
99,5	76,1	13,3	22,455	2,493	59,59
99,7	76,3	13,3	19,814	2,185	59,16
99,7	76,3	13,6	13,439	1,478	59,02
Mittel:	99,6	76,2	13,3		59,31

$$Q = 61,96 \quad \text{Regnault} \quad 62,803; \quad T = 76,4^\circ$$

$$\lambda = 46,35$$

Chloroform. $CHCl_3$.

T_w	T	t	G	w	Q'
99,5	60,9	20,6	25,157	3,186	68,00
99,6	61,0	20,5	24,112	3,067	68,28
99,4	60,8	22,9	15,661	1,978	67,81
99,7	61,1	21,9	25,463	3,220	67,88
99,5	60,9	19,6	18,221	2,328	68,58
99,6	61,0	18,7	20,108	2,571	68,59
Mittel:	99,6	60,9	20,7		68,09

$$Q = 72,82 \quad \text{Regnault}^1) \quad 75,577; \quad T = 60,25$$

$$\lambda = 58,49$$

Essigäther. $C_4H_8O_2$.

T_w	T	t	G	w	Q'
99,3	73,0	14,1	16,106	3,545	118,17
99,2	72,9	13,8	11,142	2,448	117,99
99,4	73,1	14,2	15,493	3,403	118,20
99,4	73,1	14,3	16,870	3,700	117,78
99,4	73,1	14,2	10,502	2,316	118,18
99,5	73,2	14,2	11,997	2,641	118,17
Mittel:	99,4	73,1	14,1		118,08

$$Q = 125,62 \quad \text{Regnault} \quad 154,49$$

$$\lambda = 84,28 \quad \text{Favre u. Silbermann} \quad 105,796 \quad \text{Andrews} \quad 92,68; \quad T = 74,6$$

1) Es ist dies der kleinste von Regnault gefundene Werth, die anderen sind: 78,044; $T = 60,2$; 76,328, $T = 60,3$. Jeder derselben ist das Mittel aus vier Beobachtungen.

Methylalkohol CH_3O .

T_w	T	t	G	w	Q'
99,4	64,5	18,2	5,578	3,074	295,94
99,3	64,4	18,9	6,801	3,789	295,23
99,4	64,5	19,3	7,258	4,002	296,10
99,3	64,4	19,3	7,527	4,146	295,89
99,6	64,7	19,4	7,851	4,314	294,96
99,6	64,7	19,8	8,530	4,681	294,58
Mittel: 99,4	64,5	19,1			295,45

$$Q = 307,01$$

Favre u. Silbermann

Andrews

$$\lambda = 267,48$$

$$263,86$$

$$263,7; T = 65,5.$$

Schwefelkohlenstoff CS_2 .

T_w	T	t	G	w	Q
99,3	46,0	23,5	12,296	2,050	89,53
99,3	46,0	24,3	18,864	3,133	89,19
99,4	46,1	23,6	18,163	3,007	88,92
99,6	46,3	20,7	14,581	2,443	89,94
99,4	46,1	20,8	16,194	2,712	89,93
99,6	46,3	19,4	18,927	3,178	90,10
Mittel: 99,4	46,1	22,0			89,60

Regnault

$$Q = 94,78$$

$$96,7; T = 46,60$$

Person

Andrews

$$\lambda = 83,81$$

$$105,68; T = 46,6$$

$$86,67; T = 46,2.$$

Vergleicht man die gewonnenen Resultate mit denjenigen anderer Beobachter, so findet man, mit Ausnahme des Methylalkohols und Benzols, dass sämmtliche nach der Condensationsmethode gefundenen Werthe kleiner sind. Ich glaube nicht, dass dies auf einen Fehler in der Methode oder auf Beobachtungsfehler zurückzuführen ist, vielmehr glaube ich, dass die bei den älteren Versuchen benutzten Substanzen nicht ganz rein waren. Welchen Einfluss Verunreinigungen der angewandten Flüssigkeiten auf die Verdampfungswärme haben, mögen folgende Beispiele zeigen. Zu den Versuchen mit Chloroform benutzte ich anfangs gewöhnliches käufliches Chloroform; hierauf wurde dasselbe mit Schwefelsäure gereinigt. Sein specifisches Gewicht nahm dadurch um 1 Proc. zu, während die Verdampfungswärme um 2,7 Proc. kleiner wurde. Bei Aethyläther entsprach einer Abnahme des specifischen Gewichtes um 0,7 Proc., die infolge der Destillation

des Aethers über Natrium eintrat, sogar eine Abnahme der Verdampfungswärme um 5 Proc.

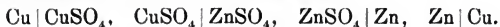
Wie man sieht, bietet die angegebene Methode zur Bestimmung der Verdampfungswärmen auch ein sehr empfindliches Mittel, um niedrig siedende Substanzen auf ihre Reinheit zu untersuchen.

Zum Schlusse spreche ich meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. F. Himstedt für die jederzeit bereitwilligst gewährte Unterstützung meinen innigsten Dank aus, ebenso Hrn. Prof. K. Schering für die freundliche Ueberlassung der nöthigen Apparate.

Darmstadt, März 1890.

**IV. Ueber den Sitz der Veränderlichkeit der
electromotorischen Kraft galvanischer Elemente
mit der Temperatur;
von Albert Gockel.**

In einer früheren Arbeit¹⁾, die den Zweck hatte, zu untersuchen, ob sich die Differenz zwischen der gesammten in einer galvanischen Kette entwickelten Wärme und dem in Stromenergie übergegangenen Antheil derselben nach der v. Helmholtz'schen Formel aus dem Temperaturcoëfficienten berechnen lasse, bin ich von der Annahme ausgegangen, dass sich die thermische Veränderlichkeit eines galvanischen Elementes darstellen lasse durch die algebraische Summe der an den einzelnen Contactstellen auftretenden thermoelectrischen Kräfte. Demgemäss sollte das Verhältniss $dp/d\theta$ für das Daniell'sche Element sein gleich der Summe derselben Verhältnisse für die Combinationen



v. Helmholtz²⁾ hat nachgewiesen, dass dies wirklich der Fall ist für die Combination $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{ZnSO}_4|\text{Zn}$. Er benutzte vier Gefässe, alle vier durch Heberröhren verbunden mit einem fünften Centralgefäss; zwei dieser Gefässe, *A* und *a*, enthielten amalgamirte Zn-Electroden, die zwei anderen Quecksilber, überschüttet mit schwefelsaurem Quecksilberoxydul; in sämmtlichen Gefässen befand sich Zinkvitriollösung. Erwärmt man die Gefässe *A* und *B*, hält dagegen *a* und *b* auf einer niedrigeren Temperatur, so bekommt man, wenn man *A* mit *a* und *B* mit *b* durch mit Zinkvitriollösung gefüllte Heber verbindet, zwei Thermo-elemente, verbindet man dagegen *A* mit *B* und *a* mit *b* zwei Hydroketten, die erste von höherer, die letztere von niedrigerer Temperatur. Bezeichnet man mit *A*, *a*, *B*, *b* die Potentialdifferenzen der Electroden in den ebenso benannten

1) A. Gockel, Wied. Ann. 24. p. 618. 1885.

2) v. Helmholtz, Sitzungsber. d. Berl. Acad. 2. Febr. 1882.

Gefässen gegen die Flüssigkeit des centralen Gefässes, so folgert v. Helmholtz aus der Voraussetzung $A - a > B - b$

$$A - B > a - b$$

$$\text{und } (A - B) - (a - b) = (A - a) - (B - b).$$

Diese letztere Gleichung hat v. Helmholtz durch den Versuch bewahrheitet; es ist demnach die Differenz der electromotorischen Kräfte der beiden Hydroketten gleich der Differenz der thermoelectrischen Kräfte an den Contactstellen $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{ZnSO}_4$ und $\text{ZnSO}_4|\text{Zn}$. Auch P. Chroustkoff und A. Sitnikoff¹⁾ sind bei einer Untersuchung, die ebenfalls zum Zwecke der Verificirung der oben erwähnten v. Helmholtz'schen Formel unternommen wurde, von der Annahme ausgegangen, dass sich wenigstens bei Elementen mit einem festen depolarisirenden Salz der Temperaturcoefficient der ganzen Zelle aus den thermoelectrischen Kräften an den einzelnen Contactstellen berechnen lasse. Dagegen hat G. Meyer²⁾ gelegentlich einer Untersuchung über die thermische Veränderlichkeit des Daniell'schen Elementes gefunden, dass sich im allgemeinen der Temperaturcoefficient der Kette nicht aus den Temperaturcoefficienten der einzelnen Contactstellen berechnen lasse. Die Zulässigkeit der von mir in der oben erwähnten Arbeit angewandten Berechnungsweise für die Temperaturcoefficienten der Elemente war damit in Frage gestellt. Da sich Meyer auf die Untersuchung des Daniell'schen Elementes beschränkte, dessen Temperaturcoefficient, wenigstens wenn das Zn in ZnSO_4 -Lösung taucht, sehr klein ist und daher nicht genau bestimmt werden kann, da ferner Meyer nach der von ihm angewandten Methode die thermoelectrischen Kräfte an den einzelnen Contactstellen nicht in der galvanischen Kette selbst bestimmen konnte, sondern dieselben durch besondere Versuche ermitteln musste, so hielt ich es für nöthig, die Frage, ob sich der Temperaturcoefficient eines Elementes aus den Temperaturcoefficienten an den einzelnen Contactstellen berechnen lasse, an einer Reihe von Combinationen

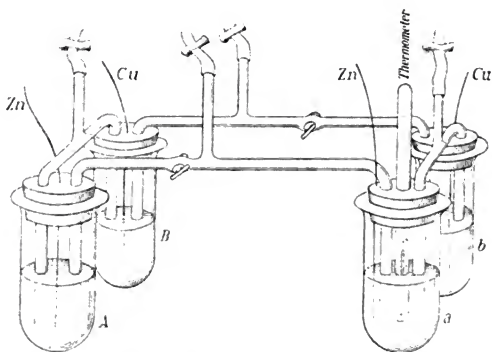
1) P. Chroustkoff u. A. Sitnikoff, Compt. rend. 108. p. 937. 1889.

2) G. Meyer, Wied. Ann. 33. p. 265. 1888.

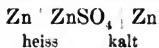
zu prüfen, und zwar wandte ich dabei auf Vorschlag von Hrn. Prof. F. Braun eine der v. Helmholtz'schen ähnliche Anordnung an, die mir gestattete, gleichzeitig die electromotorische Kraft der Kette und die thermoelectrischen Kräfte an den einzelnen Contactstellen zu bestimmen.

Anordnung der Versuche.

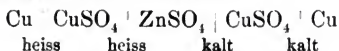
Zwei Gefässe (vgl. Figur) *A* und *a* waren z. B. mit Zinkvitriollösung gefüllt, zwei ebensolche *B* und *b* mit Kupfervitriollösung; in die ersteren Gefässe tauchten Zink-, in die letzteren Kupferelectroden, *A* war mit *B* und *a* mit *b* durch eine Heberröhre verbunden, die in dem angenommenen Falle



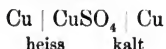
mit Zinkvitriollösung gefüllt war. Auf diese Weise entstanden zwei Daniell'sche Elemente, wovon das eine in einem Wasserbade erwärmt werden konnte, während das andere auf Zimmertemperatur gehalten wurde; schaltete man die beiden Elemente gegeneinander, so konnte die Differenz der electromotorischen Kräfte durch Vergleich mit einem Normalelement ermittelt werden. Wurden dagegen die Gefässe *A* und *a* durch einen mit Zinkvitriollösung gefüllten Heber unter sich und die Electroden in diesen Gefässen mit dem Galvanometer verbunden, so konnte die thermoelectrische Kraft:



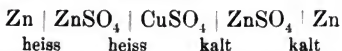
bestimmt werden; wurden dagegen die Kupferelectroden *B* und *b* in die Galvanometerleitung eingeschaltet und die Verbindung bei *A* und *a* unterbrochen, so wurden die thermoelectrischen Kräfte der Combination:



gemessen. Auf gleiche Weise konnte nach Entfernung des Hebers zwischen *A* und *a* und Einschaltung eines mit Kupfervitriollösung gefüllten zwischen *B* und *b* zuerst die thermoelectrische Kraft der Combination:



und sodann die der Combination:



gemessen werden. Vernachlässigt habe ich, wie auch G. Meyer, wegen ihrer relativen Kleinheit die thermoelectrischen Kräfte zwischen den Metallen.

Im Speciellen war die Anordnung folgende: Die vier Gefässe *A*, *a*, *B*, *b* waren 12 cm hohe und 5 cm weite Reagenzgläser; sie waren durch vierfach durchbohrte Korke verschlossen; die Heber, welche einerseits *A* und *B*, andererseits *a* und *b* verbanden, waren 12 mm weit, der horizontale Schenkel war 8, die beiden verticalen 15 cm lang; sie waren unten mit Pergamentpapier verschlossen; durch das Steigrohr konnten sie gefüllt und sodann durch einen über diese Röhre gezogenen Gummischlauch mit Quetschhahn verschlossen werden. Sie enthielten stets die Lösung des electropositiven Metalles, also wenn das Daniell'sche Element untersucht wurde, Zinkvitriollösung, sodass durch Diffusion wenigstens kein Niederschlag auf der Electrode in *A* oder *a* entstehen konnte. Die Heberöhrchen waren lang genug, um bei dichtem Pergamentpapierverschluss eine Diffusion aus dem Gefässe *B* oder *b* nach *A* resp. *a* für mehrere Tage zu verhüten, um so mehr, als die Flüssigkeit in den Gefässen, welche die Lösung des electronegativen Metalles enthielten, stets etwas tiefer stand als in den anderen. Zur Vorsicht wurden die Flüssigkeiten in den Hebern, sowie das Pergamentpapier nach jeder Versuchsreihe erneuert.

Zur Verbindung der mit derselben Flüssigkeit gefüllten Gefässe, also von *A* mit *a* und *B* mit *b* dienten Heber von derselben Form, wie die obigen, doch war ihr horizontaler Schenkel 25 cm lang; ein Pergamentpapierverschluss war hier nicht nöthig, die Heber konnten durch Aufsaugen in dem verticalen Steigrohr gefüllt und durch einen Gummischlauch mit Quetschhahn oben geschlossen werden.

Um die leitende Verbindung der Gefässe *A* und *a*, sowie *B* und *b* beliebig herstellen oder unterbrechen zu können, waren die Heber *Aa* und *Bb* mit Glashähnen versehen. Da dieselben, schwach angefettet, wenn sie geschlossen waren, vollständig für das Galvanometer isolirten, so konnten die Heber stets in den Flüssigkeiten bleiben. Für die Versuche mit Zellen, in denen Hg den positiven Theil bildete, wurden Gefässe von derselben Art, wie bei meinen früheren diesbezüglichen Versuchen¹⁾ benutzt. So tauchten dann in jedes Gefäss zwei Heber, die betreffende Electrode und ein Thermometer²⁾; diese letzteren wurden von Zeit zu Zeit unter sich verglichen.

Eines der Thermometer war in zehntel, die drei anderen in halbe Grade getheilt, gestatteten aber zehntel noch bequem zu schätzen. Um rasch entweder *B* und *b* oder *A* und *a* in die Galvanometerleitung einschalten zu können, waren Drähte nach den entsprechenden, mit Quecksilber gefüllten Näpfen einer Wippe geführt. Sowohl die Kette *AB* als *ab* befanden sich je in einem ca. 4 l haltenden Wasserbad. Das zur Aufnahme des zu erwärmenden Elementes *AB* bestimmte Gefäss befand sich in einem mit Sägmehl gefüllten Kasten. Um in diesem Gefäss eine möglichst constante Temperatur herzustellen, fand ich für besser, dasselbe nicht direct zu heizen, sondern Wasser, das auf einem besonderen Ofen auf die gewünschte Temperatur gebracht war, durch dasselbe hindurchzuleiten. Die Röhre, durch die das Wasser zugeführt wurde, ging bis auf den Boden des Gefässes, der Abfluss fand oben statt; ein Hahn gestattete, den Zufluss nach Be-

1) A. Gockel, l. c. p. 637.

2) In der Figur ist der Deutlichkeit halber nur eines der vier Thermometer gezeichnet.

lieben zu reguliren. Ausserdem war noch eine Rührvorrichtung angebracht, von der aber bei Quecksilber als Electroden enthaltenden Ketten kein Gebrauch gemacht wurde. Das Wasserbad, in welchem sich das Element *ab* befand, wurde stets auf Zimmertemperatur gehalten, die Anwendung von gestossenem Eis oder Schnee fand ich nicht zweckmässig, da sich infolge der Abkühlung Wasserdampf auf den Hebern *Aa* und *Bb* condensirte und die Isolation störte.

Die Messung der einzelnen electromotorischen Kräfte geschah wie bei meiner früheren Untersuchung¹⁾ durch Compensation mittelst eines Daniell'schen Elementes, das seinerseits im Laufe eines Tages mehrmals mit einem Clarkelement verglichen wurde; auch sein Widerstand wurde von Zeit zu Zeit meistens nach der von Tumlriz²⁾ angegebenen Methode bestimmt. Als Messinstrument diente ein stark astasirtes Thomson'sches Galvanometer von 500 S.-E. Widerstand. Bei 150 cm Scalenabstand brachte ein Strom von 10^{-8} Amp. noch einen Ausschlag von $\frac{1}{4}$ Scalentheil hervor. Die Schwingungsdauer des sehr leichten Magnets³⁾ betrug 2 bis 3 Secunden.

Wie ich in meiner früheren Arbeit bemerkte, lag die Hauptschwierigkeit darin, dass die Electroden sich im Laufe einer Beobachtungsreihe änderten. G. Meyer⁴⁾ hat diesem Uebelstand dadurch vorzubeugen gesucht, dass er bei jeder Messung der electromotorischen Kraft seiner Ketten neue Electroden anwandte. Ich glaube, dass auch dieses Verfahren nicht den gewünschten Erfolg hat, da z. B. chemisch reine Zinkstäbchen von derselben Stange abgebrochen und in Zinkvitriollösung gebracht einen Potentialunterschied von 0,0,1 bis 0,0,1 V. zeigten. So war es denn auch nicht möglich, die beiden Ketten *AB* und *ab* so aufzubauen, dass sie beide auf Zimmertemperatur gehalten, dieselbe electromotorische Kraft

1) A. Gockel, l. c. p. 628.

2) Tumlriz, Wied. Ann. 37. p. 527. 1889.

3) Der Magnet war 8 mm lang; als Spiegel diente ein versilbertes, etwa 1 qcm grosses Deckgläschen. Das ganze System war an einem gespaltenen Coconfaden aufgehängt; durch eine Luftdämpfung kam es nach einigen Schwingungen zur Ruhe.

4) G. Meyer, l. c. p. 270.

besassen. Auch Warburg¹⁾ gibt an, dass es ihm nicht gelungen sei, v. Helmholtz'sche Calomelemente von genau gleicher electromotorischer Kraft herzustellen, obwohl hier die durch Diffusion und die poröse Membran verursachten Störungen wegfallen.

Mehrere Versuchsreihen mussten verworfen werden, weil die zeitliche Veränderung der electromotorischen Kraft zu gross war gegenüber der durch die Temperaturunterschiede bedingten. Betrug jedoch die Potentialdifferenz zwischen den zwei Electroden aus demselben Metall oder der Unterschied der electromotorischen Kräfte der beiden Ketten am Anfang und am Ende der Versuchsreihe bei Temperaturgleichheit nicht mehr als 0,001 V., so wurden wenigstens da, wo bessere Resultate nicht zu erzielen waren, die Versuchsergebnisse für die Rechnung verwendet. In vielen Fällen war es nöthig, nach jeder Messung der thermoelectrischen Kräfte wieder auf die Temperaturdifferenz Null zurückzugehen, um zeitliche Veränderungen der Electroden möglichst auszuschliessen. Gewöhnlich wurde der Reihe nach bei den Temperaturdifferenzen 0°, 10°, 20°, 30°, 40°, 30°, 20°, 10°, 0° beobachtet.

Die Ausführung der fünf zusammengehörigen Messungen nahm 10—15 Minuten in Anspruch. So lange war die Temperatur im Heizgefäss nicht immer auf 0,1° C. constant zu erhalten; es wurden deshalb immer drei Messungen zusammen genommen, z. B. die Differenz der electromotorischen Kräfte der Elemente bestimmt, sodann die thermoelectrischen Kräfte $\text{Cu}|\text{CuSO}_4$ und $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4|\text{CuSO}_4$ gemessen. Diese drei Messungen nahmen 5—7 Minuten in Anspruch. Nachdem die Thermometer frisch abgelesen waren, wurde wieder die Differenz der electromotorischen Kräfte der Elemente und sodann die thermoelectrische Kraft $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4$ und $\text{Cu}|\text{CuSO}_4|\text{ZnSO}_4$ bestimmt.

Die Forderung möglichster Constanz der Ketten legte bei der Auswahl der zu untersuchenden Combinationen grosse Beschränkung auf. So gelang es mir, nur mit Metallen in den Lösungen ihrer eigenen Salze oder bedeckt mit ihren

1) Warburg, Wied. Ann. 38. p. 324. 1889.

eigenen Salzen constante Resultate zu erhalten. Die Verwendung von H_2SO_4 war bei den Messungen an der geschlossenen Kette von selbst ausgeschlossen.

Material.

Die Zn-Electroden bestanden aus käuflichem, chemisch reinem Metall, ebenso die Cd und Ni-Electroden; die letzteren wurden noch einmal galvanoplastisch vernickelt. Bei einigen Messungen wurden auch Stäbchen von destillirtem Zn verwendet. Die bei den Versuchen mit PbAc und PbN_2O_6 verwendeten Bleielectroden waren nach dem von Braun¹⁾ angegebenen Verfahren hergestellt, bei den übrigen Combinationen wurde käuflich chemisch reines Blei in Drahtform verwendet. Behufs Anfertigung von Cu-Electroden wurden Stäbchen aus Wood'schem Metall electrolytisch mit Cu überzogen; wenn der Niederschlag eine genügende Stärke erlangt hatte, wurde das leicht schmelzbare Metall in kochendem Wasser herausgeschmolzen, die so entstandene Röhre dann innen mit feinem Schmirgelpapier gereinigt, sodann weiter Cu darauf niedergeschlagen, bis aus dem ganzen ein etwa 8 mm starker Kupfercylinder geworden war. Gegenüber den früher benutzten Electroden aus käuflichem Kupferdraht, der galvanoplastisch stark verkupfert wurde, zeigten diese in Kupfervitriollösung eine Potentialdifferenz von 0,003 V. Das verwendete Quecksilber waren durch Ausschütteln mit Chromsäurelösung gereinigt worden. Das Amalgamiren der Zn-Stäbchen geschah mit reinem Hg, ohne Anwendung von Säure. Die verwendeten Salze waren grösstentheils als chemisch rein von Th. Schuchardt in Görlitz bezogen. Chlorblei und schwefelsaures Blei war durch Ausfällen aus reinstem Bleizucker hergestellt. Die Concentration der Lösungen habe ich jeweils bei den einzelnen Combinationen angegeben. Unter einer halb normalen Lösung verstehe ich eine solche, die ein halbes Grammäquivalent Salz in tausend Theilen Lösung enthält. Die CuSO_4 -Lösungen wurden stets durch Auskochen vom Luftgehalt befreit, andere Lösungen wurden nach Bedarf ausgekocht; ich habe das jeweils besonders angegeben.

1) F. Braun, Wied. Ann. 17. p. 600. 1882.

Resultate.

I. Element. $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 (25 \text{ Proc.}) | \text{CuSO}_4 (16 \text{ Proc.}) | \text{Cu}$.Ich fand $dp/d\theta$ für:

$\text{Zn} \text{ZnSO}_4$	— 0,0,783 V.
$\text{Cu} \text{CuSO}_4 \text{ZnSO}_4$	+ 0,0,760 "
daraus berechnet für die ganze Kette	— 0,0,23 V.
$\text{Cu} \text{CuSO}_4$	+ 0,0,739 V.
$\text{Zn} \text{ZnSO}_4 \text{CuSO}_4$	— 0,0,770 "
daraus berechnet für die ganze Kette	— 0,0,31 V.
beobachtet " " " "	— 0,0,42 "

also eine befriedigende Uebereinstimmung. Gleichzeitig geht aus diesen Zahlen auch hervor, dass Daniell'sche Zellen mit concentrirter ZnSO_4 -Lösung mit steigender Temperatur eine abnehmende electromotorische Kraft zeigen, wie auch v. Helmholtz¹⁾ angibt. Meyer berechnet aus den von ihm gefundenen Temperaturcoefficienten an den einzelnen Contactstellen den Temperaturcoefficienten der Kette — 0,0,116 V., dagegen fand er durch directe Beobachtung zwischen 0° und 20° eine Abnahme, zwischen 20° und 40° eine geringe Zunahme der electromotorischen Kraft. Vergleicht man die von ihm bei 0° bis 40° gefundenen Werthe, so ergibt sich hieraus ein Temperaturcoefficient = — 0,0,88 V.

II. Combination. $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 (1,8 \text{ Proc.}) | \text{CuSO}_4 (16 \text{ Proc.}) | \text{Cu}$.

Infolge der grossen Verdünnung der ZnSO_4 -Lösung bot die Untersuchung dieses Elementes für mich bedeutende Schwierigkeiten; denn erstens war der Widerstand in der die ZnSO_4 -Lösung enthaltenden Heberöhre sehr bedeutend und zweitens diffundirt die CuSO_4 -Lösung rasch nach dem Zn. Meyer fand den Temperaturcoefficienten der ganzen Kette = + 0,0,616 V., berechnet hat er aus den Temperaturcoefficienten an den einzelnen Contactstellen — 0,0,10 V. Ich stelle im Folgenden die von uns erhaltenen Resultate neben einander.

	Meyer	Gockel
$dp/d\theta$ für $\text{Zn} \text{ZnSO}_4$	0,0,696 ²⁾	+ 0,0,889 V. C. ³⁾
$\text{ZnSO}_4 \text{CuSO}_4$	—	—
$\text{Cu} \text{CuSO}_4$	0,0,686	0,0,730 "
Element berechnet	— 0,0,10	— 0,0,159 V. C.
" beobachtet	+ 0,0,616	— 0,0,220 " ⁴⁾

1) v. Helmholtz, Wissensch. Abh. Bd. II. p. 963.

2) Zn-Electrode amalgamirt.

3) Die erhaltenen Werthe schwanken um 5 Proc.

4) Die erhaltenen Werthe schwanken zwischen — 0,0,150 V. und — 0,0,250 V.

Zum Vergleich führe ich noch an, dass Ebeling¹⁾ für 2,9 Proc. Zinkvitriollösung mit amalgamirten Zn-Electroden den Temperaturcoefficienten der Combination $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 | \text{Zn}$ zu 0,03765 V. fand. Es würde sich unter Benutzung dieses Werthes der Temperaturcoefficient des Elementes berechnen zu -0,03105 V. Auffallend und durch die oben angeführten Fehlerquellen meiner Beobachtungsmethode nicht erklärbar erscheint mir der grosse Unterschied zwischen dem von Meyer und mir beobachteten Temperaturcoefficienten des Elementes. Um unabhängig zu sein von den Veränderungen der electromotorischen Kraft des auf Zimmertemperatur gehaltenen Daniells, habe ich das zu untersuchende Element auch direct mit einem Clarkelement verglichen und fand stets im Gegensatz zu Meyer einen geringen negativen Temperaturcoefficienten, wie ihn auch v. Helmholtz für Elemente mit verdünnten Zinkvitriollösungen berechnet hat.

III. Combination. Daniell'sches Element, die beiden Salzlösungen halb normal.

Ich fand $dp/d\vartheta$ für:

	$\text{Zn} \text{ZnSO}_4$	- 0,03800 V.
	$\text{Cu} \text{CuSO}_4 \text{ZnSO}_4$	+ 0,03735 „
daraus berechnet für die ganze Kette		- 0,0465 V.
	$\text{Cu} \text{CuSO}_4$	+ 0,03715 V.
	$\text{Zn} \text{ZnSO}_4 \text{CuSO}_4$	- 0,03800 „
berechnet für die ganze Kette		- 0,0485 V.

beobachtet: eine geringe, nicht genau bestimmbare Abnahme der electromotorischen Kraft mit steigender Temperatur.

Meyer²⁾ zieht aus meinen früheren Beobachtungen den Schluss, dass der Procentgehalt an Zinkvitriol, bei dem die electromotorische Kraft des Daniell unabhängig von der Temperatur ist, ein grösserer sein muss, als ihn v. Helmholtz angibt. Angesichts der Kleinheit des früher von mir indirect erhaltenen positiven Temperaturcoefficienten und des diesmal erhaltenen noch geringeren negativen kann dieser von Meyer gezogene Schluss nicht aufrecht erhalten werden. — Der Unterschied zwischen den früheren und den diesmaligen Re-

1) Ebeling, Wied. Ann. 30. p. 538. 1887.

2) Meyer, l. c. p. 278.

sultaten ist wohl durch die Verschiedenheit der angewandten Cu-Electroden zu erklären.

IV. Combination.

Die das Zink umgebende Flüssigkeit war zusammengesetzt aus gleichen Theilen halbnormalen Zinkvitriols und halbnormaler Glaubersalzlösung; das Kupfer tauchte in halbnormale Kupfervitriollösung. Electromotorische Kraft der Kette bei 11° C. = 1,109 V. Gefunden $dp/d\vartheta$ für:

Zn ZnSO ₄ , Na ₂ SO ₄	— 0,001 040 V.
Cu CuSO ₄ ZnSO ₄ , Na ₂ SO ₄	+ 0,03 785 „
berechnet für die ganze Kette	— 0,03 255 V.
$dp/d\vartheta$ für: Cu CuSO ₄	+ 0,03 735 V.
Zn ZnSO ₄ , Na ₂ SO ₄ CuSO ₄	— 0,03 987 „
berechnet für die ganze Kette	— 0,03 252 V.
beobachtet „ „ „ „	— 0,03 250 „

V. Combination. Zn | ZnSO₄ | CdSO₄ | Cd.

Beide Lösungen halbnormal. Electromotorische Kraft bei 15° C. = 0,353 V.

Die Cd enthaltenden Ketten fand ich weniger constant als das Daniell'sche Element. Das Cd, ob rein oder amalgamirt, bedeckte sich, wenn es den positiven Pol bildete, mit einem schwarzen Pulver, das nach Hittorf¹⁾ für eine allotrope Modification des gewöhnlichen Metalls anzusehen ist. Mit einem ähnlichen, etwas helleren Ueberzug bedeckte sich das Cd aber auch dann, wenn es als negativer Pol der Kette dient, wie auch Czapski²⁾ schon beobachtete. Infolge dessen wurden nach jeder Beobachtung die Elemente auf gleiche Temperatur zurückgebracht, die entsprechenden Messungen ausgeführt, die Electroden gereinigt und sodann zu einem neuen Satz von Beobachtungen geschritten. Ich fand $dp/d\vartheta$ für:

Zn ZnSO ₄	— 0,03 774 V.
Cd CdSO ₄ ZnSO ₄	+ 0,03 724 „
berechnet für die ganze Kette	— 0,03 50 V.
$dp/d\vartheta$ für: Cd CdSO ₄	+ 0,03 669 V.
Zn ZnSO ₄ CdSO ₄	— 0,03 784 „
berechnet für die ganze Kette	— 0,03 115 V.

1) Hittorf, Wied. Ann. 7. p. 260. 1879.

2) Czapski, Wied. Ann. 21. p. 236. 1884.

Beobachtet wurde eine geringe unregelmässige Abnahme der electromotorischen Kraft mit steigender Temperatur.

VI. Combination. $\text{Cd} | \text{CdSO}_4 (\text{halb normal}) | \text{CuSO}_4 (16 \text{ Proc.}) | \text{Cu}$.

Gefunden $dp/d\vartheta$ für:

	$\text{Cd} \text{CdSO}_4$	— 0,0,692 V.
	$\text{Cu} \text{CuSO}_4 \text{CdSO}_4$	+ 0,0,796 „
	berechnet für die ganze Kette	+ 0,0,104 V.
$dp/d\vartheta$ für:	$\text{Cu} \text{CuSO}_4$	+ 0,0,769 V.
	$\text{Cd} \text{CdSO}_4 \text{CuSO}_4$	— 0,0,619 „
	berechnet für die ganze Kette	+ 0,0,150 V.
	beobachtet „ „ „ „	+ 0,0,147 „

VII. Combination. $\text{Ni} | \text{NiSO}_4 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 | \text{CuSO}_4 | \text{Cu}$.

Beide Lösungen halb normal. Da sich, wie schon Bouty¹⁾ gefunden hat, die Nickelelectroden in Lösungen ihrer Salze stark polarisiren, die von mir angewandte Lösung des käuflichen zum Vernickeln dienenden Doppelsalzes sich bei der Erwärmung auf Temperaturen von über 30° leicht zersetzte, so konnten genaue Resultate mit dieser Kette nicht gewonnen werden; sie ist aber deshalb merkwürdig, weil in der Thermokette $\text{Ni} | \text{NiSO}_4 | \text{Ni}$ der Strom an der erwärmten Stelle im Gegensatz zu allen anderen von mir untersuchten Combinationen vom Metall zum Salz geht. Ich fand $dp/d\vartheta$ für:

$\text{Ni} | \text{NiSO}_4 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ungefähr — 0,0,250 V.

$\text{Cu} | \text{CuSO}_4$ — 0,0,730 „

der Temperaturcoefficient der Kette war — 0,001 070 V.

VIII. Combination. $\text{Zn} | \text{Znac}^2) | \text{Pbac} | \text{Pb}$.

Lösungen halb normal. Gefunden $dp/d\vartheta$ für:

	$\text{Zn} \text{Znac}$	— 0,0,625 V.
	$\text{Pb} \text{PbAc} \text{Znac}$	+ 0,0,209 „
	berechnet für die ganze Kette	— 0,0,416 V.
	für $\text{Pb} \text{PbAc}$	+ 0,0,184 V.
	$\text{Zn} \text{Znac} \text{Pbac}$	— 0,0,592 „
	berechnet für die ganze Kette	— 0,0,408 V.
	beobachtet „ „ „ „	— 0,0,402 „

IX. Combination. $\text{Pb} | \text{PbN}_2\text{O}_6 | \text{CuN}_2\text{O}_6 | \text{Cu}$.

Lösungen halb normal. Electromotorische Kraft des Elementes bei 8° C. = 0,491 V. Gefunden $dp/d\vartheta$ für:

1) Bouty, Journ. de phys. 9. p. 229. 1880.

2) Znac für $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Cu	CuN ₂ O ₆	+ 0,03647 V.
Pb	PbN ₂ O ₆ CuN ₂ O ₆	— 0,03343 „
berechnet	für die ganze Kette	+ 0,03304 V.
Pb	PbN ₂ O ₆	— 0,03267 V.
Cu	CuN ₂ O ₆ PbN ₂ O ₆	+ 0,03613 „
berechnet	für die ganze Kette	+ 0,03346 V.
beobachtet	„ „ „ „	+ 0,03178 „

Bei der grossen Inconstanz dieser Elemente, — die Potentialdifferenz zwischen den zwei Kupferelectroden betrug z. B. einmal am Schlusse einer Versuchsreihe bei gleicher Temperatur 0,001 500 V. — wäre es möglich, dass der grosse Unterschied zwischen dem beobachteten und berechneten Temperaturcoefficienten des Elementes von den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern herrührt.

X. Combination. Zn | ZnSO₄ (25 Proc.) | PbSO₄ | Pb.

Sowohl die Gefässe A, a als B, b waren mit Zinkvitriollösung gefüllt; dieselbe durchtränkte das feste Salz; die Luft wurde aus den die Pb-Electroden enthaltenden Gefässen durch Auskochen entfernt. Der Bleidraht wurde isolirt durch die Zinkvitriollösung hindurchgeführt. Electromotorische Kraft des Elementes bei 19° C. = 0,680 V. Gefunden $dp/d\vartheta$ für:

Zn	ZnSO ₄	— 0,03747 V.
Pb	PbSO ₄ ZnSO ₄	
berechnet	für die ganze Kette	— 0,03747 V.
Pb	PbSO ₄ ZnSO ₄	V.
Zn	ZnSO ₄ PbSO ₄ , ZnSO ₄	— 0,03774 „
berechnet	für die ganze Kette	— 0,03774 V.
beobachtet	„ „ „ „	— 0,03770 „

XI. Combination. Zn | ZnCl₂ | PbCl₂ | Pb.

Die Zinkstäbchen waren amalgamirt; die Zinkchloridlösung normal; die über dem Bleisalz stehende Lösung war mit diesem gekocht; beim Erkalten krystallisirt wieder ein Theil des Chlorbleis aus. Gefunden $dp/d\vartheta$ für:

Zn	ZnCl ₂	— 0,03418 V.
Pb	PbCl ₂ ZnCl ₂	+ 0,03382 „
berechnet	für das ganze Element	— 0,036 V.
für	Pb PbCl ₂ , ZnCl ₂	+ 0,03400 V.
Zn	ZnCl ₂ PbCl ₂ , ZnCl ₂	— 0,03437 „
berechnet	für das ganze Element	— 0,037 V.

Beobachtet eine schwache, nicht genau bestimmbare Abnahme der electromotorischen Kraft mit zunehmender Temperatur.

XII. Combination.

$\text{Zn} | \text{ZnCl}_2 \text{ (normal)} | \text{ZnCl}_2 \text{ (halb normal)} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}.$

Zn amalgamirt. Gefunden $dp/d\theta$ für:

$\text{Zn} \text{ZnCl}_2 \text{ (normal)}$	$- 0,0,438 \text{ V.}$
$\text{Hg} \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{ZnCl}_2 \frac{1}{2} \text{ norm.} \text{ZnCl}_2 \text{ norm.}$	$+ 0,0,513 \text{ „}$
berechnet für die ganze Kette	$+ 0,0,75 \text{ V.}$
$\text{Hg} \text{HgCl}_2, \text{ZnCl}_2 \frac{1}{2} \text{ norm.}$	$+ 0,0,531 \text{ V.}$
$\text{Zn} \text{ZnCl}_2 \frac{1}{2} \text{ norm.} \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{ZnCl}_2 \text{ norm.}$	$- 0,0,455 \text{ „}$
berechnet für die ganze Kette	$+ 0,0,76 \text{ V.}$
beobachtet „ „ „ „	$+ 0,0,90 \text{ „}$

XIII. Combination. $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2 (\frac{1}{2} \text{ norm.}) | \text{AgCl} | \text{Ag}.$

Ich fand früher $dp/d\theta$ für:

$\text{Ag} \text{AgCl}, \text{ZnCl}_2$	$+ 0,0,143 \text{ V.}$
$\text{Zn} \text{ZnCl}_2 \frac{1}{2} \text{ norm.}$	$- 0,0,562 \text{ „}$
daraus berechnet für die ganze Kette	$- 0,0,419 \text{ V.}$

Jahn¹⁾ findet für dasselbe Element mit einer ganz ähnlich concentrirten ZnCl_2 -Lösung ($\text{ZnCl}_2 + 100 \text{ H}_2\text{O}$) den Temperaturcoefficienten ebenfalls zu $- 0,0,419 \text{ V.}$

Ohne auf diese ganz genaue Uebereinstimmung besonderen Werth legen zu wollen, glaube ich, dass hierin ein genügender Beweis dafür liegt, dass sich der Temperaturcoefficient des Elementes aus den Temperaturcoefficienten an den einzelnen Contactstellen berechnen lasse. Ebenso fand Czapski²⁾ den Temperaturcoefficienten eines Elementes $\text{Cd} | \text{CdCl}_2 | \text{AgCl} | \text{Ag} = - 0,0,278 \text{ V.}$, während sich aus meinen Einzelbeobachtungen für eine 19procentige Cadmiumchloridlösung $- 0,0,252 \text{ V.}$ ergibt.

Für alle von mir untersuchten Ketten wird demnach die Frage, ob sich die thermische Veränderlichkeit eines galvanischen Elementes darstellen lasse durch die algebraische Summe der an den einzelnen Contactstellen auftretenden thermoelectrischen Kräfte, zu bejahen sein.

Rastatt, im Mai 1890.

1) Jahn, Wied. Ann. 28. p. 37. 1886.

2) Czapski, Wied. Ann. 21. p. 238. 1884.

V. Ueber den Durchgang der Electricität durch Gase.

2. Ueber das Entladungspotentialgefälle; von Adolf Heydweiller.

(Vorläufige Mittheilung in den Sitzungsber. der physik.-med. Ges. zu Würzburg 1889).

1. Einleitung.

Bekanntlich ist durch Sir W. Thomson zuerst, nachgewiesen und durch andere später bestätigt worden, dass der zur Erzeugung eines electrischen Funkens durch ein Gas (Luft) erforderliche Potentialunterschied bei sehr nahe ebenen Electroden nicht der Schlagweite proportional ist, sondern langsamer wächst, als diese. Zu dieser Thatsache macht Maxwell zwei erklärende Bemerkungen; er sagt¹⁾: „Man kann vielleicht annehmen, dass die Luft an den Oberflächen der Conductoren sich verdichtet und so besser isolirt; sind dann die beiden Conductoren sehr nahe, so stossen die condensirten Luftstrata aneinander. Es ist daher auch möglich, dass überhaupt das Potential eines geladenen Conductors nicht mit dem der ihn berührenden Luftschicht übereinstimmt, sondern sich von ihm um eine Grösse unterscheidet, die gerade vor der Entladung ihren maximalen Betrag erreicht“ — und ferner²⁾: „— die Thomson'schen Versuche, welche das Resultat ergaben, dass die electromotorische Kraft, welche einen Funken durch die Luft von einem Körper zu einem anderen treibt, nicht proportional der Schlagweite, sondern proportional der um eine Constante vermehrten Schlagweite sein soll. Man kann die electromotorische Kraft, die der zur Schlagweite zu addirenden Constante entspricht, als Aequivalent für die Polarisation der Electroden betrachten.“ Der im zweiten Theil des ersten Satzes und im zweiten Satze liegenden Erklärung liegt eine

1) Maxwell, Lehrb. d. Electricität etc. übers. von Weinstein. § 57.

2) Maxwell, l. c. § 369.

Voraussetzung zu Grunde, welche spätere ausführlichere und genauere Messungen, als die Thomson'schen, namentlich die von Hrn. Baille angestellten, nicht bestätigt haben. Denn es geht aus denselben hervor, dass bei kleinen Abständen der Electroden das Entladungspotential auch keine lineare Function derselben ist, sondern eine verzögert ansteigende (vgl. unten Tab. 1). Es bleibt also die erste Erklärung zu untersuchen; es fragt sich, ob jener Gang des Potentials sich durch Annahme irgend welcher adsorbirter Gasschichten erklären lässt, und wie dieselben beschaffen sein müssen. Es soll im Folgenden gezeigt werden, dass es in der That möglich ist, durch die Annahme einer gewissen condensirten Atmosphäre von allmählich abnehmender Dichte auf der Oberfläche der Metallelektroden jenen Gang des Entladungspotentials zu erklären unter der an Versuchen des Hrn. Wolf noch zu prüfenden Voraussetzung, dass unter übrigens gleichen Umständen das Entladungspotential der Dichte des durchbrochenen Gases proportional ist, sodass bei einer in der ganzen Gasschicht constanten Dichte das Entladungspotential der Schlagweite thatsächlich proportional würde.

Allerdings wird sich ergeben, dass diese hypothetische condensirte Atmosphäre eine überraschende Dichte und Ausdehnung haben müsste, wie sie bisher noch nicht experimentell hat nachgewiesen werden können.

Weiter ergibt sich noch eine andere Frage. Das elektrische Feld zwischen ebenen Electroden ist homogen; wie liegen aber die Verhältnisse im nicht homogenen Felde, z. B. zwischen concentrischen Cylindern und sich ausschliessenden Kugeln als Electroden; namentlich der letztere Fall ist ja besonders häufig Gegenstand ausgedehnter und sorgfältiger Messungen gewesen. Nach Faradays Anschauung¹⁾ wäre zum Durchbrechen eines Dielectricums durch die Funkenentladung eine gewisse von seiner Natur abhängige Maximalspannung erforderlich, aber es wäre auch hinreichend, wenn diese an einer Stelle des Dielectricums erreicht wäre; vielleicht käme (l. c. Art. 1410) noch der Einfluss benachbarter

1) Faraday, Exp. Res. in Electricity Art. 1370.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XL

Partikel in Betracht. Die Spannung im Dielectricum ist nun aber nicht allein von dem Potential, sondern auch von Lage und Gestalt der Electroden abhängig, dagegen vollständig bestimmt durch das Potentialgefälle an jeder Stelle.

Für gewisse Fälle, namentlich die obenerwähnten cylindrischen und kugelförmiger Electroden, von denen die eine zur Erde abgeleitet ist, lassen sich aus der Grösse und Entfernung der Electroden, sowie dem Potential der nicht abgeleiteten wenigstens die grössten und kleinsten Werthe des Potentialgefälles in der Entladungsstrecke, nämlich die an den Entladungsstellen der Electroden stattfindenden, unschwer berechnen.

Diese Berechnung, die keiner der Beobachter ausgeführt hat, ergibt ein nicht unwichtiges Resultat. Es zeigt sich nämlich, dass die Maximalspannung auch nicht annähernd in allen Fällen dieselbe ist; dagegen zeigt das Mittel aus den an den beiden Electroden bei der Entladung stattfindenden Werthen des Potentialgefälles, ihrem absoluten (vom Vorzeichen befreiten) Werthe nach genommen, das ich als *mittleres Entladungsgefälle* bezeichnen will, in allen Fällen einen analogen Verlauf mit wachsender Schlagweite, wie das constante Entladungsgefälle im homogenen Felde. Das mittlere Entladungsgefälle nähert sich mit wachsender Schlagweite in allen Fällen allmählich abnehmend asymptotisch einem gewissen Grenzwert, der um so schneller erreicht wird, je grösser die Krümmung der Electroden ist. Auch hier lässt sich dieser Gang durch die Annahme gewisser condensirter Atmosphären auf den Electroden erklären, deren Dichte indessen mit wachsender Krümmung abnehmen müsste. Bemerkenswerth ist ferner, dass der Grenzwert des mittleren Entladungsgefälles mit zunehmender Krümmung wächst.

Entfernt man die beiden Electroden sehr weit von einander, so wird das Entladungsgefälle an der abgeleiteten verschwindend klein und daher an der isolirten gleich dem doppelten Grenzwert des mittleren Entladungsgefälles. Aus dem letzteren lässt sich daher die Maximaldichte einer in grosser Entfernung von influirenden Leitern befindlichen cylindrischen oder kugelförmigen Electrode in der Luft berech-

nen, welche Berechnung sich für den Fall der Kugel leicht durch den Versuch prüfen lässt.

Die nachstehend angeführten Messungen verschiedener Beobachter beziehen sich alle auf Entladungen durch normale Luft zwischen Messingelectroden, von denen die eine — fast immer die positive — zur Erde abgeleitet war; das gemessene Potential der anderen gibt daher zugleich den Potentialunterschied der beiden Electroden. Auf einen ev. Artunterschied der beiden Electricitäten ist hier keine Rücksicht genommen.

2. Das Entladungsgefälle im homogenen electrischen Felde.

Messungen des Entladungspotentials bei nahezu homogenem electrischem Felde zwischen sehr schwach gekrümmten Electroden in verhältnissmässig kleinen Entfernungen sind ausser von Sir W. Thomson¹⁾ noch von den Herren Baille,²⁾ Liebig³⁾ und Macfarlane⁴⁾ angestellt worden. Die Versuche des letzteren sind für die vorliegende Berechnung unbrauchbar, da durch eine Metallhülle die Vertheilung der Electricität auf den Electroden je nach ihrem Abstände verschieden geändert wurde, daher auch seine Potentialwerthe beträchtlich kleiner, als die der übrigen Beobachter ausgefallen sind. Die Messungen Thomson's umfassen nur Funkenlängen von 0,0025 bis 0,15 cm und sind wenig übereinstimmend; eine zweite noch weniger umfassende Reihe hat beträchtlich (durchschnittlich 7 Proc.) grössere Werthe, als die erste, wird aber als die genauere angegeben.

Die beste und umfangreichste Reihe ist die von Baille, Funkenstrecken von 0,0015 bis 1,0 cm umfassend, aus welcher Tabelle 1 einen kleinen, für den vorliegenden Zweck genügenden Auszug gibt.

1) W. Thomson, Phil. Mag. [4] 20. p. 316. 1860. Repr. of papers on Electrostatics XIX.

2) Baille, Ann. chim. et phys. [5] 25. p. 486. 1882.

3) Liebig, Phil. Mag. [5] 24. p. 106. 1887.

4) Macfarlane, Phil. Mag. [5] 10. p. 389. 1880; Beibl. 3. p. 429. 1879.

Tabelle 1.
 $a = 18 \text{ cm}$ (Baille).

δ	V	g	$g_{\text{reduc.}}$
0,0015	1,42	947	—
0,0025	1,90	760	—
0,0050	2,51	501	—
0,0100	3,16	316	—
0,0200	4,51	225	—
0,1	14,73	147,3	103,9
0,2	25,51	128,3	106,0
0,3	35,85	119,0	104,4
0,4	44,77	113,3	102,6
0,5	54,42	110,7	102,1
0,6	63,82	108,6	101,5
0,7	73,78	108,0	101,9
0,8	84,86	109,0	103,6
0,9	94,72	108,5	103,7
1,0	105,50	109,0	104,4
Mittel			103,4

Die erste Spalte enthält die Funkenlängen δ in Centimetern, die zweite die gemessenen Entladungspotentiale V in electrostatischen (C.-G.-S.) Einheiten, die dritte das Potentialgefälle in der Entladungsstrecke, $g = V(1 + \alpha)/\delta$, wo α eine von der Krümmung der Electroden herrührende, aus der unten folgenden Tabelle 3 zu entnehmende Correction bedeutet, die im Maximum 3,4 Proc. beträgt. Von den Electroden war nämlich die eine eben, die andere schwach convex mit einem Krümmungshalbmesser von 9 cm; auf die Vergrößerung der Dichte an den Entladungsstellen hat das nahe denselben Einfluss, wie wenn beide Electroden eine mittlere Krümmung von 18 cm Radius besäßen, welche Annahme für die Berechnung der Correction α zu Grunde gelegt ist. Der Einfluss der Ränder der Electroden ist dabei vernachlässigt.

Aus der Tabelle ist der in der Einleitung erwähnte Gang des Entladungspotentials V , das anfänglich verzögert, später nahe linear mit der Funkenstrecke wächst, deutlich erkennbar, und ebenso der entsprechende Gang des Entladungsgefälles g , das von hohen Werthen absinkend sich asymptotisch einem Grenzwert nähert; für grössere Funkenstrecken ist es nahe constant.

Geht man von der oben erwähnten hypothetischen An-

nahme aus, dass jener Gang von g durch adsorbierte Gasschichten bedingt sei, so kann man den einer durchweg gleichen normalen Dichte der Luft in der Entladungsstrecke entsprechenden Werth aus zwei Beobachtungen bei grösseren Funkenstrecken ermitteln; dasselbe wird, abgesehen von der Krümmungscorrection, sein $(V_b - V_a)/(\delta_b - \delta_a)$, wenn V_a und V_b die den grossen Funkenstrecken δ_a und δ_b entsprechenden Werthe von V sind. Nimmt man ferner an und diese Annahme soll später noch geprüft werden, dass das Entladungsgefälle der Dichte des Gases proportional sei, so lassen sich mit Hülfe des erhaltenen Werthes von g für die Dichte 1 (die der normalen Luft) aus den Beobachtungen bei kleinsten Funkenstrecken die mittleren Dichten der aufeinanderfolgenden Schichten successive berechnen. Tabelle 2 enthält eine solche Berechnung aus Baille's Versuchen, wobei d die Dicke der einzelnen adsorbierten Schichten auf jeder Electrode in Centimetern und D ihre mittlere Dichte, auf die der normalen Luft = 1 bezogen, angibt.

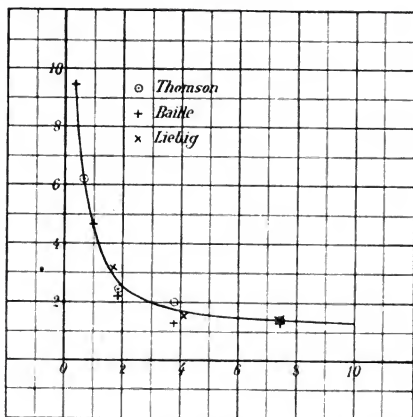
Tabelle 2.

d cm	D Atm.
0 — 0,00075	9,2
0,00075 — 0,00125	4,4
0,00125 — 0,00250	2,3
0,00250 — 0,00500	1,3
0,00500 — 0,01000	1,3

Die Figur p. 470 gibt eine graphische Darstellung dieser Berechnung, indem als Abscissen der gezeichneten Curve die Abstände von der Metalloberfläche in $1/1000$ cm, als Ordinaten die Dichten der adsorbierten Schicht, bezogen auf normale Luftdichte = 1, eingetragen sind. Ausser den Werthen der Tab. 2 sind auch die aus Thomson's und Liebig's Versuchen ganz analog berechneten Werthe eingetragen, die, wie man sieht, mit jenen gut übereinstimmen.

Es ist nun klar, dass diese adsorbierte Atmosphäre bei wachsenden grösseren Funkenstrecken, etwa von 0,1 cm an, einen allmählich abnehmenden und endlich verschwindenden Einfluss auf das Entladungsgefälle haben muss, den man durch eine einfache Berechnung ausmerzen kann, indem man

die beobachteten Werthe auf eine durchgängig gleiche Dichte 1 der Luft in der Entladungsstrecke zurückführt. Dabei kann man die nach Obigem sich ergebende Atmosphäre von abnehmender Dichte durch eine Schicht von bestimmter Dicke und einer gewissen constanten mittleren Dichte ersetzt denken, z. B. für Baille's Versuche auf jeder Electrode eine Schicht von 0,05 cm Dicke annehmen, in der die mittlere Dichte 1,42 statt 1 wäre.



Unter dieser Annahme ergeben sich die in Spalte 4 der Tab. 2 verzeichneten reducirten Werthe von g , die sich auf die Dichte 1 in der ganzen Entladungsstrecke beziehen und in der That nur geringe Schwankungen zeigen. Das Mittel $g = 103,4$ aus diesen Werthen hat eine von den gemachten Hypothesen unabhängige Bedeutung; es ist der Grenzwert des Entladungsgefälles für sehr grosse Funkenstrecken.

Ganz ähnliches ergibt sich aus den Beobachtungen des Hrn. Liebig, der mit Electroden von 9,7 cm Krümmungshalbmesser gearbeitet hat; nur ist sein Grenzwert für g grösser, nämlich 109,9, während die adsorbirten Schichten etwas geringer, nämlich von einer mittleren Dichte von 1,40 in einer Schicht von 0,05 cm auf jeder Electrode anzunehmen

wären. Es ist das in Uebereinstimmung mit den Ergebnissen des nächsten Abschnittes.

3. Das Entladungsgefälle im nichthomogenen electrischen Felde.

Messungen des Funkenpotentials im nichthomogenen electrischen Felde sind entweder an concentrischen Cylinder-electroden oder an sich ausschliessenden gleich grossen Kugelelectroden angestellt worden. Die ersteren¹⁾ sind zu wenig zahlreich und zu wenig genau, um viel daraus schliessen zu können; bemerkt sei nur, dass ihre Berechnung im wesentlichen eine Bestätigung der nachfolgenden, aus den Beobachtungen an Kugelelectroden gezogenen Schlüsse ergeben.

Der letzteren liegt eine grosse Anzahl vor von den Herren Baille, Freyberg,²⁾ Quincke,³⁾ Paschen⁴⁾ u. a., die Kugeln von den verschiedensten Grössen von 0,05 cm bis 3 cm Radius verwandten. Indessen ist zu bemerken, dass die Messungen an den kleinsten Kugeln hier zumeist nicht zu verwerthen sind, da die Zuleitungen einen erheblichen Einfluss auf das Potentialgefälle an den Entladungsstellen äussern, der sich umso weniger in Rechnung setzen lässt, als die Dicke der Zuleitungsdrähte vielfach nicht angegeben ist. Nur Hr. Paschen hat diesen Einfluss direct experimentell bestimmt; er erwies sich bei seinen kleinsten Kugeln (0,25 cm Radius) als recht beträchtlich und mit der Funkenlänge wachsend. An den unten mitgetheilten Beobachtungen der Potentialwerthe sind die bezüglichlichen Correctionen bereits angebracht.

G. Kirchhoff,⁵⁾ Sir W. Thomson⁶⁾ und Plana⁷⁾ haben die Gleichungen entwickelt, mittelst deren man die Dichte an den Entladungsstellen zweier sich ausschliessenden Kugeln berechnen kann aus den Potentialen, den Radien

1) Gaugain, Ann. chim. et phys. [4] 8. p. 75. 1866; Baille, l. c. p. 467.

2) Freyberg, Wied. Ann. 38. p. 231. 1889.

3) Quincke, Wied. Ann. 19. p. 545. 1883.

4) Paschen, Wied. Ann. 37. p. 69. 1889.

5) G. Kirchhoff, Wied. Ann. 27. p. 677. 1886.

6) W. Thomson, Repr. of papers on El. 6. p. 86 ff.

7) Plana, Mem. di Torino [2] 7. p. 255, 259—260. 1845.

und dem Abstände derselben, und zwar geben die beiden ersteren die Formeln zur Berechnung der mittleren Dichte aus den angeführten Grössen, während Plana aus den mittleren Dichten die maximalen Dichten auf den Oberflächen für die Dielectricitätsconstante 1 des Zwischenmediums ableitet; diese, mit 4π multiplicirt, geben die Potentialgefälle an den Entladungsstellen. Die Dichte hängt nun zwar von der Dielectricitätsconstanten ab, der aus den Potentialen und der Configuration der Electroden abgeleitete Werth der Potentialgefälle dagegen ist von derselben unabhängig und somit gelten die nach Plana berechneten Werthe derselben für jedes Zwischenmedium.

Für den hier ausschliesslich vorliegenden Fall gleich grosser Electroden, von denen eine zur Erde abgeleitet ist, vereinfachen sich die verschiedenen Formeln beträchtlich. Bezeichnen g_1 und g_2 die Potentialgefälle an den Electroden vom Radius a und den Potentialen V und 0, so hat man:

$$g_1 = (pJ + q\mathfrak{S}) V/a, \quad g_2 = (p\mathfrak{S} + qJ) V/a,$$

worin J und $\mathfrak{S}$ nach den Reihen von Kirchhoff, resp. Thomson, p und q nach denen von Plana zu berechnen sind, und zwar hängen sämtliche vier Grössen nur von dem Verhältniss des Centralabstandes der Kugeln $c=2a+\delta$ zum Radius a ab. Für kleine Werthe von δ/a convergiren die Thomson'schen Reihen zu langsam und sind daher die Kirchhoff'schen anzuwenden; für $\delta/a > 0,1$ sind dagegen jene bequemer für die Berechnung.

Für unseren Fall ist nach G. Kirchhoff, wenn gesetzt wird:

$$2k = \frac{c}{a} - \sqrt{\frac{c^2}{a^2} - 4},$$

$$J = 1 + k^2 + k^4(1 - k^2) \frac{1 + k^6}{1 - k^6} + \dots + k^{4n(n-1)}(1 - k^2) \frac{1 + k^{4n-2}}{1 - k^{4n-2}} + \dots,$$

$$\mathfrak{S} = \frac{a}{c} + k^3 + k^{11} \frac{(1 - k^2)(1 - k^{14})}{(1 - k^6)(1 - k^8)} + \dots + k^{4n^2 - 2n - 1} \frac{(1 - k^2)(1 - k^{8n-2})}{(1 - k^{4n-2})(1 - k^{4n})} + \dots$$

und nach Sir W. Thomson, wenn ferner gesetzt wird:

$$\frac{c^2}{a^2} - 2 = d \quad \text{und:}$$

$$\begin{array}{ll}
S_1 = 1, & s_1 = \frac{c}{a}, \\
S_2 = d + 1, & s_2 = d s_1, \\
S_3 = d S_2 - S_1, & s_3 = d s_2 - s_1, \\
S_4 = d S_3 - S_2, & s_4 = d s_3 - s_2, \\
. &
\end{array}$$

$$J = \frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_2} + \frac{1}{s_3} + \dots, \quad \mathfrak{J} = \frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_2} + \frac{1}{s_3} + \dots$$

Endlich ist nach Plana:

$$p = fP - FQ, \quad q = fQ - FP,$$

worin:

$$P = 1 + \frac{m_1 + \frac{c}{a}}{\left(m_1 - \frac{c}{a}\right)^2} + \frac{m_2 + \frac{c}{a} M_1}{\left(m_2 - \frac{c}{a} M_1\right)^2} + \frac{m_3 + \frac{c}{a} M_2}{\left(m_3 - \frac{c}{a} M_2\right)^2} + \dots,$$

$$Q = \frac{\frac{c}{a} + 1}{\left(\frac{c}{a} - 1\right)^2} + \frac{\frac{c}{a} M_1 + m_1}{\left(\frac{c}{a} M_1 - m_1\right)^2} + \frac{\frac{c}{a} M_2 + m_2}{\left(\frac{c}{a} M_2 - m_2\right)^2} + \dots,$$

$$f = \frac{1}{D} \sum_0^{\infty} \frac{1}{m_i}, \quad F = \frac{a}{Dc} \sum_0^{\infty} \frac{1}{M_i},$$

$$D = \left(\sum_0^{\infty} \frac{1}{m_i}\right)^2 - \left(\frac{a}{c} \sum_0^{\infty} \frac{1}{M_i}\right)^2.$$

$$\begin{array}{ll}
M_0 = 1, & m_0 = 1, \\
M_1 = d, & m_1 = M_1 + 1, \\
M_2 = M_1^2 - 1, & m_2 = M_2 + M_1, \\
M_3 = M_1^3 - 2 M_1, & m_3 = M_3 + M_2, \\
M_4 = M_1^4 - 3 M_1^2 + 1, & \\
M_5 = M_1^5 - 4 M_1^3 + 3 M_1, & \\
M_6 = M_1^6 - 5 M_1^4 + 6 M_1^2 - 1 & \\
. &
\end{array}$$

Für kleine Abstände der Electroden δ kann man näherungsweise setzen:

$$p = q = \frac{0,8686 \left(\frac{1}{\delta} + 0,4399\right)}{1,1034 + \log \frac{1}{\delta}}.$$

Tabelle 3.

$\frac{\delta}{a}$	Nach Thomson		Nach Plana		$\frac{g_1 a}{V}$	$\frac{g_2 a}{V}$
	J	$\mathfrak{J}$	p	q	$=pJ+q\mathfrak{J}$	$=p\mathfrak{J}+qJ$
0,02	1,966	1,272	15,63	—	50,61	—
0,03	1,868	1,172	11,17	—	33,96	—
0,04	1,800	1,102	8,835	—	25,63	—
0,05	1,745	1,049	7,885	—	20,63	—
0,06	1,702	1,005	6,990	—	17,30	—
0,07	1,666	0,968	5,668	—	14,92	—
0,08	1,635	0,936	5,108	—	13,13	—
0,09	1,608	0,908	4,668	—	11,74	—
0,10	1,584	0,882	4,311	—	10,63	—
0,15	1,498	0,790	3,075	3,058	7,016	7,004
0,20	1,431	0,724	2,485	2,473	5,346	5,338
0,25	1,386	0,675	2,117	2,098	4,350	4,337
0,30	1,348	0,634	1,873	1,833	3,687	3,658
0,35	1,317	0,600	1,689	1,629	3,211	3,158
0,40	1,293	0,572	1,571	1,478	2,876	2,810
0,45	1,271	0,547	1,470	1,352	2,608	2,522
0,50	1,253	0,525	1,392	1,246	2,393	2,292
0,55	1,237	0,505	1,330	1,154	2,228	2,099
0,60	1,222	0,488	1,280	1,076	2,089	1,940
0,70	1,197	0,457	1,210	0,937	1,876	1,675
0,80	1,177	0,431	1,150	0,835	1,722	1,477
1,00	1,146	0,389	1,094	0,676	1,517	1,200
1,20	1,123	0,356	1,060	0,560	1,390	1,006
1,40	1,106	0,328	1,040	0,472	1,305	0,864
1,60	1,092	0,306	1,027	0,404	1,245	0,755
1,80	1,081	0,286	1,019	0,351	1,201	0,671
2,00	1,072	0,269	1,014	0,306	1,170	0,601
2,20	1,064	0,254	1,010	0,269	1,142	0,543
2,40	1,058	0,241	1,008	0,240	1,124	0,497
2,80	1,048	0,219	1,004	0,193	1,094	0,422
3,20	1,040	0,200	1,003	0,159	1,075	0,366
3,60	1,034	0,185	1,002	0,133	1,061	0,323
4,00	1,029	0,172	1,001	0,113	1,050	0,288
4,80	1,023	0,150	1,001	0,085	1,036	0,237
6,00	1,016	0,127	1,000	0,059	1,024	0,186
12,00	1,005	0,072	1,000	0,017	1,006	0,089
16,00	1,003	0,056	1,000	0,010	1,004	0,066
20,00	1,002	0,045	1,000	0,006	1,002	0,052

In Tab. 3 habe ich eine grössere Anzahl der so berechneten Werthe von J , $\mathfrak{J}$, p , q , sowie von g_1 und g_2 zusammengestellt, da dieselben vielleicht noch anderweitig Verwendung finden. Bei der Berechnung hat mich Hr. cand. math. Rost freundlichst unterstützt. Die Werthe von J und $\mathfrak{J}$ sind zum Theil einer schon von Sir W. Thomson angegebenen Tabelle entnommen.

Mit Hülfe dieser Werthe habe ich eine grosse Anzahl der vorliegenden Beobachtungen der Berechnung unterzogen. Von den zahlreichen mir vorliegenden Reihen theile ich nur die drei von Paschen für die Kugelradien 1,0, 0,5 und 0,25 cm in den Tabellen 4—6 auszugsweise mit, da sie zur Erläuterung des Folgenden genügen.

Die erste Spalte enthält wieder die Funkenlänge δ , die zweite die beobachteten Entladungspotentiale V (in Tab. 6 wegen der Zuleitung corrigirt), die dritte und vierte die Entladungsgefälle g_1 und g_2 ihrem absoluten Werthe nach, die fünfte das arithmetische Mittel aus beiden $g = \frac{1}{2}(g_1 + g_2)$, das mittlere Entladungsgefälle; die Einheiten sind die gleichen, wie in Tab. 1.

Tabelle 4.

 $a = 1,0$ cm.

δ	V	g_1	g_2	g	$g_{\text{red.}}$
0,02	5,1	251,7	251,7	251,7	—
0,05	9,6	198,1	198,1	198,1	—
0,10	15,9	169,0	169,0	169,0	140,8
0,20	27,7	148,5	148,3	148,4	133,6
0,30	38,8	143,2	142,1	142,7	133,4
0,40	49,4	142,2	138,8	140,5	133,4
0,50	60,0	144,0	137,6	140,8	135,6
0,60	69,4	145,0	134,6	139,8	135,2
0,70	78,9	148,0	132,0	140,0	135,8
0,80	87,8	151,2	129,7	140,4	136,8
				Mittel	135,6

Tabelle 5.

 $a = 0,5$ cm.

δ	V	g_1	g_2	g	$g_{\text{red.}}$
0,01	3,4	352,7	352,7	352,7	—
0,05	9,7	207,3	207,3	207,3	—
0,10	16,4	171,1	170,8	170,9	155,4
0,20	28,1	161,8	158,0	159,9	152,3
0,30	38,9	162,8	151,1	156,9	151,9
0,40	49,4	169,5	146,3	157,9	154,0
0,50	59,2	179,6	142,1	160,9	157,8
0,60	68,2	189,6	137,2	163,4	160,8
0,70	75,4	196,6	130,2	163,4	161,1
0,80	82,6	205,7	124,7	165,2	163,2
				Mittel	157,1

Tabelle 6.

 $a = 0,25 \text{ cm.}$

δ	V	g_1	g_2	g	$g_{\text{red.}}$
0,01	3,7	376,3	376,3	376,3	—
0,05	10,0	214,9	214,5	214,7	—
0,10	16,5	190,2	185,8	188,0	171,0
0,20	28,7	197,0	170,2	183,6	174,4
0,30	38,7	215,4	155,8	185,6	179,8
0,40	47,4	236,1	143,2	189,6	185,0
0,50	54,0	252,6	129,8	191,2	187,4
0,60	58,8	264,3	116,9	190,6	187,4
0,70	62,4	273,1	105,0	189,1	186,4
0,80	64,8	278,6	95,0	186,1	184,4
0,90	66,5	278,2	85,9	182,1	179,8
1,00	68,7	288,6	72,2	183,9	182,0
1,20	72,2	299,1	68,5	183,8	182,2
1,50	76,5	313,2	57,0	185,2	183,8
Mittel					182,9

Man sieht aus den Tabellen, namentlich den letzten beiden, in welchen das Verhältniss δ/a zu beträchtlicheren Werthen anwächst, wie für grössere Funkenstrecken g_1 stetig wächst, g_2 dagegen abnimmt. Man bemerkt ferner, und alle anderen mir noch vorliegenden Reihen bestätigen es, dass das mittlere Entladungsgefälle g denselben Verlauf nimmt mit wachsender Funkenstrecke, wie das Entladungsgefälle im homogenen Felde (vgl. Tab. 1) nämlich von anfänglichen grösseren Werthen abnehmend sich einem bestimmten Grenzwert asymptotisch nähert; diese Annäherung findet um so schneller, d. h. bei um so kleineren Funkenstrecken statt, je kleiner der Radius der Electroden ist.

Nimmt man mit g dieselbe Reduction vor, wie im Abschnitt 2 unter Annahme des Vorhandenseins gewisser condensirter Atmosphären, so erhält man die in der sechsten Spalte der Tabellen 4—6 unter $g_{\text{red.}}$ verzeichneten Werthe. Bemerkenswerth ist, dass diese hypothetischen condensirten Atmosphären um so kleiner werden, je grösser die Krümmung der Electroden ist.

Im vorigen Abschnitte hatte ich die Atmosphäre ersetzt gedacht durch eine Schicht von 0,05 cm Dicke auf jeder Electrode und einer gewissen mittleren Dichte D , durch welche Annahme das auf die Dichte 1 reducirte Potentialgefälle für

Funkenstrecken $> 0,1$ cm nahezu unabhängig von der Funkenstrecke wurde.

Dieselbe Annahme führt für Electroden von verschiedenem Krümmungsradius a zu folgenden Werthen der mittleren Dichten D :

$a = 18$	9,7	3,0	2,0	1,5	1,0	0,5	0,25 cm
$D = 1,42$	1,40	1,30	1,27	1,25	1,20	1,12	1,10

Die reducirten Werthe von g sind nicht völlig constant, sondern schwanken in allen Reihen periodisch um den Mittelwerth; zwar sind die Abweichungen etwas zu stark, als dass man sie bloß Beobachtungsfehlern zuschreiben könnte, doch betragen sie immer nur wenige Procente.

In Tab. 7 gebe ich eine aus sämtlichen berechneten Tabellen entnommene Zusammenstellung der Mittel der reducirten Werthe von g , die, wie bereits bemerkt, unabhängig von der Hypothese der condensirten Gasschichten die Grenzwerte darstellen, denen sich die mittleren Entladungsgefälle für sehr grosse Funkenstrecken nähern.

Tabelle 7.

a cm	g (Grenzwert)	Beobachter
18,0	103,4	Baille
9,7	109,9	Liebig
5,0	108,3	Wolf
3,0	114,0 110,0	Baille, Freyberg
2,0	118,2	Freyberg
1,5	121,0	Baille
1,0	128,9 136,6 131,8	Quincke, Paschen, Freyberg
0,5	146,5 157,1 151,4	Baille, Paschen, Freyberg
0,25	182,4	Paschen

Die von den verschiedenen Beobachtern herrührenden Werthe zeigen noch zu grosse Unterschiede, als dass man aus dieser bunten Reihe mit Sicherheit das Gesetz der Abhängigkeit der mittleren Entladungsgefälle vom Krümmungsradius entnehmen könnte. Ungefähr folgen sie einer Gleichung von der Form $g = M + N/\sqrt{a}$, wo M und N zwei Constanten. Nur das Anwachsen von g mit zunehmender Krümmung ergibt sich zweifellos, und es ist demnach eine um so grössere Spannung zum Durchbrechen des Dielectrics erforderlich, je stärker die Kraftlinien divergiren.

Der im Vorigen bestimmte Grenzwert des mittleren Entladungsgefälles hat noch eine weitere praktische Bedeutung. Bei grossen Abständen zweier kugelförmiger Electroden wird die influirte Dichte auf der abgeleiteten sehr klein und auf beiden die Vertheilung der Electricität nahe gleichförmig; in diesem Falle ist auch das Entladungsgefälle an der abgeleiteten Kugel klein und muss daher an der isolirten den doppelten Betrag des mittleren Entladungsgefälles erreichen. Hierdurch ist die Maximaldichte und somit auch die Maximalladung einer Kugel in einem Medium von der Dielectricitätsconstante 1 bestimmt, wenn keine influirbaren Körper in ihrer Nähe sind; es wird nämlich, wenn g das mittlere Entladungsgefälle, die Maximalladung:

$$Q_{\text{Max.}} = 2g a^2.$$

Dieselbe ist nach Paschen für Kugeln von 1,0, 0,5 und 0,25 cm Radius: 273,2, 78,5 und 22,8, woraus sich die Maximalpotentiale ergeben zu: 273,2, 157,1 und 91,2.

Diese Folgerung lässt sich experimentell prüfen. Für eine Kugel vom Radius 0,3 cm interpolirt sich das Maximalpotential zu etwa 100, während nach Baille zur Erzeugung eines Funkens von mehr als 1 cm Länge zwischen Kugeln von 1,5 cm Radius Potentialunterschiede von über 100 erforderlich sind. Würde also von den letzteren die eine zur Erde abgeleitet, die andere mit einer kleinen Kugel vom Radius 0,3 cm durch einen dünnen langen Draht verbunden und die letztere hinreichend weit von influirbaren Körpern entfernt gehalten, so müsste es nicht möglich sein, Funken von mehr als 1 cm Länge zwischen den grösseren Kugeln zu erhalten.

In der That wurde das durch den Versuch bestätigt, der mit einer Influenzmaschine angestellt wurde, die Funken bis zu 2 cm zwischen ihren kugelförmigen Electroden von 1,5 cm Radius gab, wenn die eine zur Erde abgeleitet war. Verband man dagegen mit der isolirten eine kleine Kugel von 0,3 cm Radius, so hörten bei etwas über 1 cm Abstand die Funkenentladungen zwischen den Electroden auf, während an der kleinen Kugel lebhaftes Büschel- oder Glimmentladung auftrat, und zwar sowohl am positiven wie am negativen Pol. Am ersteren erschien das ruhige Glimmlicht,

das man durch Nähern eines influirenden Körpers (der Hand) auch in das gestielte Büschellicht überführen konnte, während dann Blasen gegen die Kugel wieder das Glimmen bewirkte; am negativen Pol zeigte sich immer der kleine stillose negative Büschel.

4. Ueber die Abhängigkeit des mittleren Entladungsgefälles von der Dichte des Gases.

Harris hat bekanntlich zuerst die Behauptung aufgestellt, dass das Entladungspotential bei Gasen ihrer Dichte proportional sei. Wir haben im Vorstehenden dieselbe Annahme für das mittlere Entladungsgefälle gemacht bei der Reduction desselben unter Annahme condensirter Oberflächenschichten. Spätere genauere Messungen in verdünnten Gasen ergaben, dass innerhalb gewisser Grenzen zwar eine lineare Beziehung zwischen Druck und Potential, aber keine genaue Proportionalität stattfindet. Dasselbe ergaben neuerliche Versuche des Hrn. Wolf¹⁾ mit verdichteten Gasen bis zu Drucken von vier Atmosphären für Luft z. B. Die Abweichung von der genauen Proportionalität erklärt sich wiederum ganz ungezwungen durch die Annahme condensirter Atmosphären, die ja bekanntlich in sehr geringem Grade vom äusseren Gasdrucke abhängen — man weiss ja, wie schwer sie durch Evacuiren zu entfernen sind — und die daher als constanter Zuwachs zur mittleren Dichte bei verschiedenen Drucken aufgefasst werden können. Den Drucken 1, 2, 3... würden die mittleren Dichten in einer constanten Schicht $1 + \alpha$, $2 + \alpha$, $3 + \alpha$... entsprechen, wo das α eben von den condensirten Atmosphären herrührt. Es lässt sich daher auch aus jener Abweichung von der Proportionalität ein Schluss auf die anzunehmenden condensirten Schichten machen. Hr. Wolf hat mit Scheiben von 5 cm Krümmungsradius im constanten Abstand von 0,1 cm seine Messungen angestellt und in Luft zwischen dem Potential V und dem Gasdruck p in Atmosphären die lineare Beziehung gefunden:

$$V = 107,0p + 39.$$

Daraus ergäbe sich für die mittlere Dichte der adsorbirten Schichten in der Entladungsstrecke $39/107 = 0,36$,

1) Wolf, Wied. Ann. 37. p. 306. 1889.

oder es wäre bei dem Druck 1 auf jeder Electrode eine Schicht von 0,05 cm und der mittleren Dichte 1,36 statt 1 anzunehmen; vergleicht man diesen Werth mit der Zusammenstellung auf p. 477, so sieht man, dass man auf diese Weise zu adsorbirten Schichten von derselben Grösse geführt wird, wie dort auf ganz verschiedenem Wege. Für die Dichte 1 wäre danach das Entladungsgefälle 108,3 (Tab. 7). Immerhin bleibt der hypothetische Charakter unserer Annahme bestehen, so lange nicht der directe experimentelle Nachweis von so beträchtlichen condensirten Atmosphären auf Metalloberflächen, die pro Quadratcentimeter einer ebenen Messingfläche in atmosphärischer Luft 0,037 mg wiegen würden, geliefert ist.

5. Ergebnisse.

Aus Vorstehendem ergibt sich:

1. Es ist möglich, den eigenthümlichen Gang des Entladungspotentials beim Funkendurchgang der Electricität durch Luft zwischen ebenen Electroden durch adsorbirte Atmosphären auf den Electroden zu erklären, jedoch müssen dieselben eine Grösse haben, die bei weitem alles übertrifft, was bisher von condensirten Oberflächenschichten experimentell nachgewiesen worden ist; ferner müssten sie mit wachsender Krümmung der Electroden abnehmen.

Will man indess jene Erklärung zulassen, so ergibt sich ferner:

2. Das mittlere Entladungsgefälle, d. h. das arithmetische Mittel, aus den Entladungsgefällen an den beiden Electroden ist im nichthomogenen wie im homogenen electrischen Felde unabhängig von der Schlagweite.

Fasst man das mittlere Entladungsgefälle als den Grenzwert, dem es sich bei wachsender Entfernung der Electroden asymptotisch annähert, so gilt unabhängig von der gemachten Voraussetzung:

3. Das mittlere Entladungsgefälle wächst mit zunehmender Krümmung der Electroden.

4. Durch das mittlere Entladungsgefälle ist die Maximalladung einer frei in der Luft befindlichen Kugel bestimmt.

Würzburg, April 1890.

VI. *Einige Beobachtungen über Büschelentladungen; von K. Wesendonck.*

In dem Folgenden erlaube ich mir einige Beobachtungen mitzutheilen, die ich gelegentlich im Laufe anderer Untersuchungen machte, und die meines Wissens, wenigstens nicht in der Art, wie sie hier gegeben, beschrieben sind.

Man weiss schon seit Faraday, dass durch Vermehrung der Electricitätszufuhr der positive Büschel in Glimmen übergeführt werden kann, und Gaugain¹⁾ fügte hinzu, dass bei weiter vergrössertem Zuströmen von Electricität die Büschel wieder erschienen. Faraday's Angabe ist mit der Influenzmaschine leicht zu bestätigen; aber es war bisher nicht bekannt, ob bei dem Uebergange des Büschels zum Glimmen ein weiteres Ansteigen der Spannung statthat. Die Büschel verändern das Entladungsfeld in dem Sinne einer Erleichterung²⁾ der Entladungen, die infolge dessen immer mehr durch das Gas geschehen, während die Betheiligung der Electrodensubstanz zurücktritt. Die Büschel werden seltener und allmählich stellt sich reines Glimmen ein, aus dem allerdings noch hin und wieder Büschel sporadisch hervorbrechen. Es ist nun a priori fraglich, ob dabei nicht etwa die Spannung abnimmt, oder doch nicht wächst, indem die verbesserte Leitfähigkeit der Gase ein Ausströmen grösserer Electricitätsmengen unter kleinerer Tension gestattet, und erst wenn diese wieder durch vermehrte Leistung der Electrisirmaschine gestiegen ist, auf's neue Büschel auftreten. Ich habe auf folgende beide Weisen leicht zeigen können, dass die Spannung beim Ersetzen der Büschel durch Glimmen beständig ansteigt. Ein Henley'scher allgemeiner Entlader, dessen einer Arm eine kleine Kugel von ca. 7 mm, dessen anderer eine Kugel von 23 cm Durchmesser trug, wurde mit den beiden Polen der Influenzmaschine verbunden.

1) Gaugain, Ann. de chim. et de phys. (4) S. p. 88. 1866.

2) Man sehe G. Wiedemann, Lehre v. d. Electricität, 4. p. 630, 631 u. f.

Diese letzteren näherte man einander so weit, dass, wenn die Büschel an der kleineren Kugel durch reines Glimmen ersetzt waren, und bevor wieder Büschel erschienen, zwischen ihnen (den Maschinenpolen) Funken übergingen. Wenn man jetzt allmählich langsamer drehte, so verschwanden die Funken und kehrten nicht wieder, wenn auch die Büschel auftraten, vielmehr musste man die Pole der Maschine einander merklich nähern, um wieder Funken zwischen denselben zu erhalten. Das gleiche Ergebniss erhielt man, wenn man allmählich die Rotationsgeschwindigkeit der Scheibe steigerte, nachdem zuvor vollständig entladen worden. So oft bei eingetretenem Glimmen ein Funken zwischen den Polen der Maschine übersprang, bildete sich in der glimmenden Anode des Entladers ein Büschel, was mit den Beobachtungen des Hrn. Jaumann übereinstimmt, dass nämlich Potentialschwankungen die disruptiven Entladungen begünstigen.

Es wurden ferner die Pole der Maschine so weit voneinander entfernt, dass überhaupt keine Funken mehr zwischen denselben auftraten, dagegen die Anode des Entladers durch einen mit Kautschuk überzogenen Draht mit einem Quadrantelectrometer verbunden. Bei langsamem Andrehen bis zum Erscheinen des ersten Büschels stieg dasselbe bis zu $40 - 41^\circ$, bei grösserer Drehgeschwindigkeit stieg der Zeiger weiter, obwohl die Büschel selten wurden und endlich reines Glimmen eintrat, bei dem dann der Zeiger sich noch bis auf 50° treiben liess. Zeigte sich ein vereinzelter Büschel, so schnellte der Zeiger nicht etwa in die Höhe, sondern sank um $1 - 3^\circ$ je nach Grösse des Büschels ganz plötzlich, und gerieth ins Schwanken.

Da das Absinken bei plötzlichem Nachlassen dem Effecte eines Stosses gleicht, so ist diese Stellungsänderung jedenfalls grösser, als der wirklichen Potentialabnahme entspricht. Letztere ist im Vergleiche zu eigentlichen Funken gering, worauf schon Gaugain hingewiesen, doch geben schwache, den Büschelstielen ähnliche Funken auch nur wenig Spannungsabnahme.

Diese Beobachtungen scheinen mir von einiger Wichtigkeit in Betreff des häufig geübten Schlusses, dass eine raschere Aufeinanderfolge der Büschel, wie sie sich etwa in Erhöhung

des Tones kundgibt, eine Verminderung des Widerstandes gegen electriche Entladungen erkennen lasse und umgekehrt. Diese Betrachtungsweise scheint mir nicht unbedingt zwingend zu sein.¹⁾ Die Büschelentladung im rotirenden Spiegel betrachtet, zeigt einen intermittirenden, ebenfalls büschelförmigen Theil und einen unter gewöhnlicher Drehgeschwindigkeit continuirlichen, nämlich einen leuchtenden Streifen, als Verbreiterung der glimmenden Spitze, die bei Büscheln stets ausser dem baumförmigen Gebilde zu bemerken ist. Ersetzen wir ein Gas durch ein anderes, so kann es wohl eintreten, dass das Glimmen im Verhältniss zu büschelförmigen Entladungen begünstigt wird. Letztere werden dann seltener auftreten, obwohl dabei die Electricitätszufuhr dieselbe geblieben ist, und das zweite Gas keinen grösseren Widerstand leistet als das erste. Hr. Holtz²⁾ hat bei seinen Versuchen mit Leuchtgas aus der Vertiefung des negativen Büscheltones und Erhöhung des positiven im Vergleiche zu den Erscheinungen in Luft geschlossen, dass Leuchtgas die negativen Entladungen Luft gegenüber erschwere, die positiven begünstige. Ausser einigen anderen Bedenken, die Leuchtgas erregt, scheint mir bei solchen Versuchen nur zunächst der Schluss auf eine Veränderung des Modus der Entladung streng berechtigt. Ich habe übrigens die Versuche des Hrn. Holtz mit demselben Erfolge wie er wiederholt, auch in Bezug auf die Veränderung der Länge der Büschel. Hr. Holtz sieht die Verlängerung oder Verkürzung des negativen, resp. positiven Büschels als durch die vergrösserten, resp. verkleinerten Entladungsspannungen bedingt an. Ich muss aber dem gegenüber bemerken, dass Wasserstoff, in ganz derselben Weise untersucht wie Leuchtgas, sowohl Tonerhöhung bei beiden Electricitäten liefert, wie

1) Bei sehr schnell aufeinander folgenden Büscheln scheint mir auch zu beachten zu sein, dass die in den Zwischenzeiten den Electroden zugeführten Electricitätsmengen vielleicht nicht lediglich zur Potentialerhöhung dienen, sondern Arbeit im Gase oder an den Electroden leisten (vielleicht mit polarer Verschiedenheit). Hr. Töpler fand (Pogg. Ann. 131. p. 180. 1867 u. 134. p. 194. 1868), dass der Funke nicht sofort entsteht, wenn das entsprechende Potential erreicht ist, sondern erst, wenn die betreffende Spannung eine kurze Zeit angehalten.

2) Holtz, Karl's Rep. 17. p. 340. 1881.

Verlängerung beider Büschel, also ein Gas, dessen Leitfähigkeit für beide Electricitäten bedeutend besser als das der Luft ist.

Hr. Holtz erwähnt, dass es nicht die Bewegung des strömenden Leuchtgases ist, welche die Büschel verändert, da eingeblasene Luft nicht dasselbe bewirke. Ich fand dies bestätigt, sah mich aber veranlasst, den Effect auf die Electroden geblasener Luft etwas näher zu untersuchen. Hr. Lehmann gibt an, im wesentlichen nur ein Beiseiteblasen der Büschel in der Richtung des Luftstromes bemerkt zu haben, für welches kleine, an Nähnadeln sich bildende, positive Lichtfäden besonders empfindlich seien. Dies lässt sich leicht constatiren, aber bei nicht zu schwachem Blasen bemerkt *man noch andere deutlich wahrnehmbare Wirkungen*. Ich arbeitete mit einem Gebläse, wie es mit der Gebläselampe verbunden zu werden pflegt und mit einem akustischen Blasetisch, welchen man zum Anblasen der Pfeifen bei akustischen Versuchen gebraucht.¹⁾ Beide Vorrichtungen gaben ganz dieselben Resultate. In die Oeffnung des Gebläses, welcher die Luft entströmt, wurde eine Glasröhre eingesetzt und durch einen langen, schwarzen Gummischlauch mit einer zweiten Glasröhre verbunden, die vorne conisch zulief. Liess man nun die Entladungen zwischen einer Spitze und einer abgeleiteten Kugel entstehen und richtete den aus dem conisch zugespitzten Glasrohre austretenden Luftstrom von der Seite her gegen die Spitze, so zeigte sich Folgendes: Bei positivem Büschel wird dessen Stiel kürzer, eine etwaige Fortsetzung desselben in den verästelten Theil hinein löst sich auf, und eben dieser verästelte Theil wird breiter, indem die Aeste stärker divergiren. Bläst man anfangs schwach, so sieht man, wie die Fortsetzung des Stieles bei Seite gedrängt und dann aufgelöst wird. Auch wenn an der Kugel Streifenentladung eintritt, zeigt sich dieselbe Erscheinung. Man sieht die Wirkung am besten bei langstieligen, mit deutlicher Fortsetzung versehenen Büscheln; die Veränderung ist dann sehr auffallend.²⁾

1) Letzterer wurde noch mit einem besonderen Gewicht beschwert, um einen gehörig starken Wind zu erhalten.

2) Zur Erklärung der Wirkungen des Blasens dürfte insbesondere

Bei einer Nähnadel als Anode wird der Büschel stark zur Seite geweht und der Stiel verschwindet dann fast ganz. Grosse positive Büschel zwischen einer Kugel von 23,5 mm Durchmesser und einer abgeleiteten Platte zeigten beim Blasen auf die Vorderseite der Kugel ähnliche Veränderungen. Besonders wird der Stiel kürzer und verschwommener, auch treten wohl statt eines Stieles deren mehrere auf. Bläst man auf eine glimmende Kugel, so ändert sich nichts, es treten auch keine Büschel infolge des Blasens allein auf; dagegen gelingt es unter geeigneten Bedingungen leicht und regelmässig, durch aufgeblasene Luft *Büschel zum Verschwinden zu bringen und durch reines Glimmen zu ersetzen*, wie schon Faraday beobachtete. Doch müssen die Büschel, wenigstens bei den Luftströmen, die ich verwandte, nur eben bestehen können, falls sie beim Blasen sicher verschwinden sollen. Letzteres wirkt *auch der Funkenbildung entgegen*; man kann Funken unter günstigen Umständen geradezu ausblasen, oder sonst doch ihre Häufigkeit reduciren. Kleine negative Büschel an einer Spitze zeigen beim Blasen insbesondere insofern eine Veränderung, als der verzweigte Theil breiter und heller und (wohl nur infolge dessen) scheinbar grösser wird, der Stiel dagegen verschwommener und eher kürzer. Solche negative Büschel, die in einer kleinen Kugel hin- und herschwirren, werden stetiger. Bei grossen negativen Büscheln zwischen einer Kugel von 23,5 mm Durchmesser und einer abgeleiteten Platte sind die Veränderungen beim Blasen gegen die Kathode sehr deutlich, das helle, lange, stielförmige Gebilde, das man bei einem solchen Büschel wahrnimmt, wird kürzer und nebelhafter, ja verschwindet fast ganz, sodass die Krone direct dem negativen Glimmlicht an der Kathode aufzusitzen scheint. Der verzweigte Theil (Krone) dagegen verbreitert sich erheblich, das Ganze wird

zu beachten sein, dass der Luftstrom gleichnamig electrisirte Lufttheilchen mit sich fortreisst, sodass sie den Büschel in seiner seitlichen Ausbreitung nicht mehr hindern. Zugleich wird hierbei *et. par.* das Potentialgefälle an der geladenen Electrode vermehrt, und es kann dieses Gefälle nun an mehreren Stellen oder sogar ausgedehnteren Parteen der Electrode die zur Einleitung einer Entladung nöthige Grösse erreichen. Dann zeigen sich mehrere Stiele oder Glimmen.

zugleich viel kürzer, etwaige sich einstellende Funken verschwinden.

Blasen auf die abgeleitete Electrode fand ich dagegen wirkungslos, auch wenn an derselben Streifenentladung gegenüber einer positiven Spitze zu sehen war. Doch verbreitert sich die Erscheinung an der Kathode auch, wenn durch Blasen auf die positive Spitze der Büschel in oben geschilderter Weise verändert wird.

Bei Verbindung einer positiv oder einer negativ geladenen Spitze, an der sich eine ruhige Lichterscheinung zeigte, mit dem Quadrantelectrometer trat keine Spannungsänderung ein, wenn gegen die Spitze geblasen wurde, obwohl dabei eine sehr merkliche Aenderung der Lichterscheinung sich zeigte. *Der Modus der Entladung variierte also hierbei fast ohne Potentialänderung*, und dasselbe blieb der Fall in Bezug auf die Tension, selbst dann, wenn man Eisenpulver von dem Luftstrome mit fortreissen liess. Dazu wurde die vorne conische Glasröhre durch ein Kugelgefäss ersetzt, welches etwas, in der Apotheke käuflichen Eisenstaub enthielt. Die Oeffnung, aus der die Luft austrat, war etwas verengt. Unter diesen Umständen wurde die Büschelbildung merklich begünstigt, es zeigten sich solche, falls auf die der abgeleiteten Platte gegenüberstehende positiv geladene Kugel von 23,5 mm Durchmesser, auch wenn diese noch nicht einmal glimmte, der eisenhaltige Luftstrom getrieben wurde. Vorhandene Büschel änderten sich wie oben, nur bildeten sich in denselben häufig funkenartige lange Aeste. War die Kugel negativ geladen, so überzog sie sich auf der vorderen Hälfte mit einer grossen Zahl von kleinen negativen Büscheln, sie erschien wie mit leuchtenden Borsten besetzt. War dann vorher ein grosser Büschel vorhanden, so verschwand er, um der eben beschriebenen Erscheinung Platz zu machen. Eine Begünstigung der Funkenbildung war nicht zu bemerken.

Um den Einfluss zerstäubter und in der Luft suspendirter Metalltheilchen ohne Einwirkung der strömenden Luft kennen zu lernen, brachte ich den Eisenstaub in ein Reagenzglaschen, dessen Oeffnung mit einem Leinwandläppchen zugebunden wurde. Klopfte man auf den Boden des Gläs-

chens, wenn dessen Mündung nach unten gekehrt, so wurde der Eisenstaub durch die Leinwand hindurch gesiebt. Man brachte nun das Probirgläschen über der Spitze des allgemeinen Entladers an, welcher eine abgeleitete Kugel gegenüber stand. Da ergab sich dann eine sehr merkwürdige Erleichterung der Funkenbildung beim Ausstäuben auf die positiv oder negativ geladene Spitze. Sobald durch leichtes Klopfen *Staub in die Luft gestreut wurde*, traten sofort die *Funken bei constanter Drehgeschwindigkeit der Maschinenscheibe viel häufiger auf*, als ohne Bestäubung. Auch wenn Spitze und abgeleitete Kugel bereits ganz bedeckt waren mit Eisentheilchen, zeigte sich die Wirkung noch sehr deutlich. Die in der Luft schwebenden Partikel sind also von erheblichem Einfluss. Dabei gingen die Funken meist nicht mehr denselben Weg wie in blosser Luft, sondern krümmten sich nach aufwärts, dem ankommenden Staube entgegen, selbst bis an den Leinwandverschluss, den ein Funke sogar einmal in Brand setzte. Mehr oder minder ausgedehnte Flammen umgaben den Funken, wohl von verbrennenden Eisentheilchen herrührend. Deutlich liess sich bei positiver Ladung eine Begünstigung der Büschelbildung wahrnehmen, dagegen blieb Bestäuben der abgeleiteten Kugel (ob + oder - Pol) ohne Wirkung. Man überzeugte sich natürlich, dass die durch das Klopfen hervorgerufene Bewegung des Reagenzgläschens an sich keinerlei merklichen Einfluss hatte, da ja bekanntlich die Annäherung von Körpern an electricisirte Leiter unter Umständen nicht ohne Wirkung auf das Eintreten der Entladung ist.¹⁾ Einige Versuche wurden in ganz derselben Weise mit Schlemmkreide, also einer sehr schlecht leitenden Substanz, angestellt. Die Funkenentladung wurde sehr merklich auch jetzt noch befördert, die Funken krümmten sich indessen weniger nach oben, als bei Eisenstaub, ihre Farbe war viel weisslicher, als in gewöhnlicher Luft, keine flammenartigen Gebilde umgaben sie.

Erzeugt man einen feinen Sprühregen aus Wasser mittelst eines Zerstäubers an der Anode, so wird das Auftreten von Funken im Anfang sehr befördert. Setzt man aber das Zerspritzen fort, so verschwinden die Funken und man sieht

1) G. Wiedemann, *Electr.* 4. p. 641. 643.

von zugespitzten, fast immer excentrisch gelegenen, an der Anode haftenden Tropfen aus schöne Büschel sich bilden.

Trocknet man die Anode ab, so tritt die Funkenbegünstigung bei erneutem Sprühregen anfangs wieder auf. Es schien mir das darauf hinzudeuten, dass der Wasserüberzug des positiven Poles die Funkenentladung begünstigt, solange er nicht zu dick ist, *die Vertheilung von Wassertheilchen in der Luft dagegen nicht merklich wirksam sei.* In der That zeigt sich auch die Begünstigung der Funken nur, wenn die Anode benetzt wird, und zwar braucht dies keineswegs erst zu geschehen, wenn die Pole bereits geladen sind. Spritzt man auch, nachdem zuvor völlig entladen worden, eine nicht zu dicke Wasserhaut auf die Anode, so tritt die Funkenbildung bei Ladung sehr deutlich ein.

Ist die aufgespritzte Wasserschicht zu stark, so sieht man nur noch Büschel von zugespitzten Tropfen ausgehen, welche letztere sich übrigens selbst bei starker Ladung lange an der Anode halten, ohne infolge der Electrisirung rasch zerspritzt zu werden. Am schönsten gelangen mir diese Versuche, wenn beide Pole Kugeln waren.

Die negative Electrode gab weder isolirt noch abgeleitet Funkenvermehrung beim Aufspritzen von Wasser, es bildeten sich an ihr noch schärfer zugespitzte Tropfen, als an der Anode, die lebhaftes Glimmen zeigten und sehr stark excentrisch, oft sogar senkrecht nach unten gerichtet waren.

Die zugespitzten, Büschel liefernden Tropfen werden häufig auch zum Ausgangspunkt von Funken, wenn solche sonst nicht auftreten können. Aber lange nicht alle Funken, die dem Aufspritzen ihre Entstehung verdanken, sieht man zu solch spitzen Tropfen überschlagen.

Berlin, Ende Februar 1890.

VII. *Ein Gebirgsmagnetometer;* *von Oskar Emil Meyer.*

1. Zweck des Apparats und Einrichtung im allgemeinen.

Die Stärke des Magnetismus, welche in dem Gestein eines Berges vorhanden ist, lässt sich nach den Störungen des Erdmagnetismus beurtheilen, welche in der Nähe des Berges und auf seiner Höhe beobachtet werden. Einer Kenntniss des absoluten Werthes der erdmagnetischen Kräfte bedarf man zu diesem Zwecke nicht; vielmehr genügt es, die Aenderung zu bestimmen, welche der Erdmagnetismus bei der Annäherung an den Berg erleidet; man muss also z. B. den Unterschied der am Fusse des Berges und auf seiner Spitze gemessenen Werthe der erdmagnetischen Intensität kennen.

Zur Prüfung des Magnetismus eines Berges eignet sich daher sehr gut das von F. Kohlrausch beschriebene kleine Localvariometer¹⁾; ich habe es bei meinen bisherigen Untersuchungen über Gebirgsmagnetismus²⁾ als ein ausserordentlich zweckmässiges Instrument schätzen gelernt, und zwar besonders deshalb, weil das Beobachtungsverfahren sehr einfach ist und äusserst rasch zum Ziele führt.

Das Kohlrausch'sche Variometer enthält bekanntlich eine horizontal bewegliche Magnetnadel, welche auf einem ziemlich hohen Stativ aufgestellt ist, und einen Magnet, welcher am Fusse des Stativs in horizontaler Lage so angebracht ist, dass er um das Stativ als Axe in seiner Horizontalebene gedreht werden kann. Wird dieser Magnet so gestellt, dass sein Nordpol nach Norden, sein Südpol nach Süden gerichtet ist, so stellt sich die Nadel der Busssole über ihm so ein, dass ihr Nordpol nach Süden, ihr Südpol nach Norden zeigt. Dreht man darauf den Magnet horizontal

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 29. p. 47. 1886.

2) O. E. Meyer, 66. Jahresber. der schles. Ges. f. 1888, Breslau 1889. p. 49; Münchener Sitzungsber. 19. p. 167. 1889.

um einen gewissen Winkel aus dem Meridian heraus, so wird die Magnetnadel durch den Erdmagnetismus, dessen Kraft nun wieder über die Wirkung des Magnets zu überwiegen beginnt, abgelenkt, und man kann aus der Grösse dieser Ablenkung auf die Intensität des Erdmagnetismus, und zwar seiner horizontalen Componente, am Orte der Beobachtung schliessen.

Die Kenntniss der horizontalen Componente allein und ihrer örtlichen Veränderlichkeit genügt aber nicht unter allen Umständen, um den magnetischen Zustand einer Bergmasse vollständig beurtheilen zu können. Eine Aenderung der Horizontalcomponente mit dem Orte kann nämlich sowohl durch eine Aenderung der gesammten Intensität, als auch durch eine Aenderung der Inclination bedingt sein. Welche von diesen beiden Möglichkeiten vorliegt, kann durch das Localvariometer allein nicht entschieden werden, da es nur die Horizontalcomponente misst. Man müsste daher auch noch die Inclination und ihre örtliche Veränderung messen.

Diesem Uebelstande kann man entgehen und alles wünschenswerthe durch ein und dasselbe Instrument erreichen, wenn man das Kohlrausch'sche Variometer so abändert, dass nicht die Horizontalcomponente, sondern die gesammte Intensität des Erdmagnetismus beobachtet wird. Dazu ist zunächst erforderlich, dass die Compassnadel, deren Ablenkung beobachtet wird, aus ihrer horizontalen Stellung in die Richtung der Inclination gebracht werde. Ferner muss der Magnet so angebracht werden, dass er die Nadel in die verkehrte Stellung mit dem Nordpol nach oben und nach Süden abzulenken vermag.

Die letztere Forderung kann auf mehrfache Weise erfüllt werden, am vollkommensten wohl ebenso, wie es bei dem grösseren Horizontalvariometer von Kohlrausch¹⁾ geschehen ist, durch vier Magnete, welche symmetrisch um die Nadel angeordnet sind. Weit einfacher aber bleibt es auch jetzt, nur einen Magnet zu benutzen, welcher neben der Nadel, etwa östlich oder westlich von ihr in der Rich-

1) Kohlrausch, Wied. Ann. 15. p. 545. 1882; 19. p. 130. 1883.

tung der Inclination so aufgestellt wird, dass die Nadel in die entgegengesetzte Stellung abgelenkt wird. Diese Einrichtung des Instrumentes kommt einfach darauf hinaus, dass das Kohlrausch'sche Variometer aus seiner aufrechten Stellung in eine horizontale Lage umgelegt wird.

Mit dem so abgeänderten Apparat kann man ebenso verfahren, wie mit dem Kohlrausch'schen Instrument. Man dreht den Magnet um einen gewissen Winkel und beobachtet die darauf eintretende Ablenkung der Nadel. Die Grösse dieser Ablenkung liefert wiederum ein Maass für die Stärke des Erdmagnetismus an dem Beobachtungsorte; es handelt sich aber jetzt nicht mehr allein um die horizontal gerichtete Componente, sondern um die ganze Intensität der erdmagnetischen Kraft.

Der hierauf beruhende Vortheil, welchen das neue Instrument für die Prüfung der Berge auf ihren Magnetismus bringen soll, erscheint in einem noch günstigeren Lichte, wenn die Erfahrungen, welche ich bisher über Gebirgsmagnetismus gemacht habe, sich allgemein bestätigen. Durch Beobachtungen, welche ich auf der Spitze und am Fusse eines Berges anstellte, erkannte ich, dass die magnetische Richtkraft in der Regel auf dem Gipfel des Berges stärker ist, als unten an seinem Fusse. Ich fand ferner an Orten, unter welchen sich magnetisches Gestein im Boden findet, eine merkliche Verstärkung der erdmagnetischen Horizontalkraft. Durch diese Erfahrungen gelangte ich zu der schon von J. Locke¹⁾ und M. Melloni²⁾ ausgesprochenen Ansicht, dass die magnetischen Axen der eisenhaltigen Gesteine vorwiegend nach der Richtung, welche die Inclinationsnadel anzeigt, gelagert seien; und zwar sollen sich, wie bei der Inclinationsnadel, in nördlichen Breiten die Nordpole der Felsmassen unten, die Südpole oben befinden.

Wenn diese Ansicht richtig ist, so werden die Felsmassen der Berge, da sie nach der Richtung der Inclination magnetisirt sind, auf eine über ihnen befindliche Magnetenadel so

1) J. Locke, *Smithsonian contrib. to knowledge*. 3. p. 1. 1851; *Sill. Amer. journ.* 42. p. 101. 1844.

2) M. Melloni, *Mem. dell' Acad. di Napoli*. 1. p. 121. 1852—54. *Napoli* 1856; *Pogg. Ann.* 106. p. 106. 1859; *Compt. rend.* 37. p. 229. 966. 1853.

wirken, dass in der Richtung der Inclination oder wenigstens in einer nahezu mit ihr zusammenfallenden Richtung die stärkste Kraft ausgeübt wird. Dann aber wird die Inclinationsnadel ein empfindliches Hilfsmittel sein müssen, um eine vom Gesteinsmagnetismus herrührende örtliche Störung des Erdmagnetismus aufzufinden.

2. Apparat und Beobachtungsverfahren.

Genauer erkennt man die Einrichtung des von Hrn. Universitätsmechanikus W. Siedentopf in Würzburg ausgeführten Instruments aus den Zeichnungen Fig. 1 und 2. Die erstere gibt eine Ansicht des Instruments, wie es von seiner

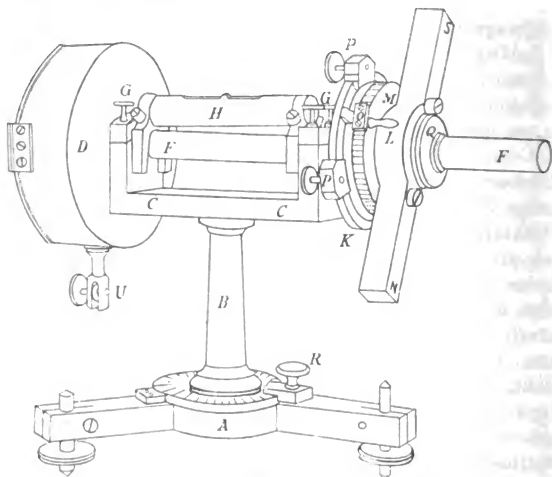


Fig. 1.

nordwestlichen Seite aus gesehen wird, wenn die Inclinationsnadel in ihrem Gehäuse nach Osten zu gekehrt ist, während der Magnet sich westlich von ihr in der Richtung der Inclination befindet. Die andere Zeichnung stellt einen verticalen Querschnitt des Apparats dar. Beide Zeichnungen sind in 2 bis 3 fach verkleinerter Grösse ausgeführt.

Auf dem Dreifuss *A* steht die in ihm drehbare Säule *B*, auf welcher der horizontale Träger *C* ruht. An dem einen Ende dieses Trägers ist die Dose *D* befestigt, in welcher die Magnetnadel *E*, Fig. 2, so angebracht ist, dass sie sich in einer verticalen Ebene vor dem Theilkreise *T* frei drehen kann. Ferner enthalten die beiden Enden des Trägers *C* zwei Lager, in welchen die cylindrische Axe *F* ruht; in den Lagern kann die Axe durch die vier Schrauben *G*, Fig. 1, festgeklemt und vermittelst einer aufgesetzten Libelle

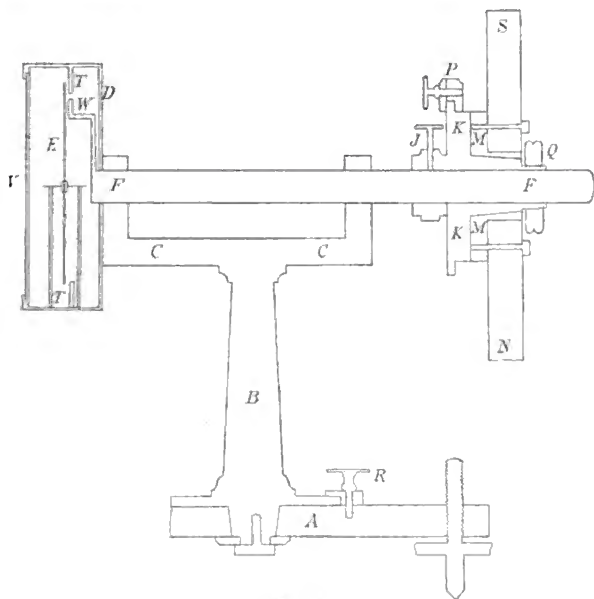


Fig. 2.

H horizontal gerichtet werden. Auf der Axe *F* wird durch eine Schraube *J*, Fig. 2, die Scheibe *K* festgehalten; auf einem mit der letzteren verbundenen Messingkegel kann aber vermittelst zweier Handgriffe, von denen nur einer, *L* in Fig. 1, sichtbar ist, die Scheibe *M* um die Axe *F* gedreht werden. Diese Scheibe *M*, an welche der Magnet *NS* an-

geschraubt ist, trägt an ihrem Rande eine Trommeltheilung, während die feste Scheibe *K* mit vier Indices versehen ist. An *M* befindet sich ein fester Anschlag *O*, an *K* zwei verstellbare *P*. Beide Scheiben *M* und *K* werden durch die Schraubenmutter *Q* und einen untergelegten federnden Ring gegen einander gedrückt. Der Magnet ist, wie bei dem Kohlrausch'schen Instrument, in der Mitte durchbohrt und zum Ersatze dafür seitlich verstärkt. Er ist nach der Vorschrift von Strouhal und Barus¹⁾ lange Zeit in Wasserdampf erhitzt worden, um ihn gegen Verlust seiner magnetischen Kraft möglichst zu sichern.

Das Verfahren beim Gebrauch des Instruments ist ähnlich, wenn auch nicht ganz so einfach, wie bei dem Kohlrausch'schen Variometer. Man stellt zuerst mittelst der drei Fusschrauben die Axe *F*, auf welche die Libelle *H* gesetzt wird, horizontal und richtet, indem man den Apparat mit der im Fussgestell *A* drehbaren Säule *B* im Kreise herumführt, auch die Säule *B* vertical. Darauf wird die Mutter *Q*, der Magnet *NS* und mit ihm der Theilkreis *M* abgenommen.

Nun wird das Instrument in üblicher Weise zur Messung der Inclination verwandt. Man sucht, indem man es um die Axe *B* dreht, diejenige Stellung oder besser die beiden Stellungen, bei welchen die Nadel *E* senkrecht steht. Diese Stellungen werden an dem Theilkreise, welcher am unteren Ende der Säule *B* angebracht ist, mittelst eines auf dem Fusse *A* befestigten Index abgelesen. Zwischen beiden, 90° von jeder Ablesung entfernt, findet man die beiden Stellungen des Instrumentes, bei welchen die Nadel *E* im Meridian schwingt, einmal westlich, das andere mal östlich von der Säule *B*. Während man durch Festziehen der Klemmschraube *R* das Instrument in einer dieser Stellungen erhält, liest man an den Enden der Nadel *E* den Inclinationswinkel auf dem Theilkreise *T* (Fig. 2) ab.

Bei dem von mir benutzten Instrumente ist die Nadel *E* mit einer sehr feinen stählernen Axe versehen; die Enden dieser Axe ruhen auf ebenen Carneolplatten, sodass die Nadel bei ihren Schwingungen auf den schmalen Flächen der

1) Strouhal u. Barus, Wied. Ann. 20. p. 683. 1883.

Carneole rollt. Diese Einrichtung, durch welche eine sehr leichte Beweglichkeit gesichert ist, bedingt die Nothwendigkeit einer Vorrichtung *U* (Fig. 1), mit welcher man die Nadel *E*, wenn das Gehäuse *D* durch den Glasdeckel *V* geschlossen ist, festhalten und wieder in Schwingung versetzen kann. Mittelst einer excentrischen Scheibe in *U* werden zwei Messingleistchen, welche der Einfachheit wegen in der Zeichnung fortgelassen sind, zwischen den Trägern der Nadel so gehoben und wieder gesenkt, dass sie die stählerne Axe fassen und von den Lagern abheben oder aber wieder auflegen können.

Eine einfachere Einrichtung, welche weit billiger herzustellen ist, hat Hr. Siedentopf an einem zweiten Exemplare, welches bei der Naturforscherversammlung in Heidelberg ausgestellt war, zur Ausführung gebracht. Hier bewegt sich die Nadel auf Spitzen zwischen Hütchen aus Carneol. Eine Vorrichtung zum Festhalten und Abheben der Nadel fehlt; doch kann die Nadel, wenn man das vordere Hütchen heraus schraubt, aus der Dose genommen werden.

Trotz der grösseren Einfachheit dieser Einrichtung ziehe ich die zuerst beschriebene vor. Da die magnetische Axe der Nadel nicht genau mit ihrer geometrischen Mittellinie zusammenfällt, so ist bei jeder Messung nöthig, die Nadel herauszunehmen und sie umgekehrt, unter Vertauschung der Axenenden auf ihren Lagern wieder einzulegen. Dieses lässt sich weniger leicht ausführen, wenn die Axen mit Spitzen in Hütchen stecken, als wenn sie einfach auf Lagern aufliegen; auch kann, da die Schraube des vorderen Hütchens gelöst und wieder angezogen werden muss, ein Zweifel darüber entstehen, ob die Spitzen nach dem Umlegen wieder in genau dieselben Punkte eingesetzt worden sind. Ich halte darum die andere Anordnung für besser.

Ein anderer störender Fehler, welcher nicht bei dem Kohlrausch'schen Variometer, wohl aber bei der Inclinationsnadel des neuen Instruments in Betracht zu ziehen ist, entsteht daraus, dass der Schwerpunkt der Nadel nicht genau in die Drehungsaxe fällt. Dieser Fehler kann nur dadurch erkannt und beseitigt werden, dass man die Nadel umgekehrt magnetisirt. Das braucht freilich nicht bei jeder

einzelnen Messung zu geschehen; aber es ist doch wichtig, dass die neue Magnetisirung recht schnell bewerkstelligt werde, und dass dabei der Magnetismus in möglichst gleichmässiger Symmetrie in der Nadel vertheilt sei. Das ist durch Streichen der Nadel mit einem oder auch mit zwei Stahlmagneten schwer zu erreichen. Es gibt aber ein sehr viel einfacheres Verfahren, welches dann mit Vortheil anzuwenden ist, wenn die Nadel, wie es Hr. Siedentopf in neuerer Zeit auch bei den Kohlrausch'schen Variometern einzurichten pflegt, beiderseits in lange schmale Spitzen ausläuft. Derartige Nadeln magnetisirt man sehr einfach mit einem kleinen Hufeisenmagnet dadurch, dass man sie gewissermaassen als Anker an die Pole des Magnets legt; dreht man dann die Nadel ein paar mal um ihre eigne Axe herum, so hat man in ihr eine magnetische Vertheilung von recht vollkommener Symmetrie erregt, sodass die magnetische Axe fast genau mit der geometrischen zusammenfällt. Die erwähnten Uebelstände machen sich dann weit weniger störend gelten, als wenn man die Nadel durch Streichen magnetisirt hätte.

Nachdem man unter Beachtung dieser Vorsichtsmaassregeln die Inclination gemessen hat, steckt man den Magnet *NS* wieder auf die horizontale Axe auf, und zwar so, dass der Nullpunkt der auf dem Kreise *M* befindlichen Theilung mit einem Index auf der festen Kreisscheibe *K* zusammentrifft. Die letztere muss durch die fest angezogene Schraube *J* in einem zweckmässig gewählten Abstände von der Nadel, welcher bei allen Messungen unverändert zu erhalten ist, auf der Axe festgestellt sein. Nun löst man die vier Schrauben *G* und dreht die Axe *F* mit dem Magnet so weit, bis die Nadel ihre umgekehrte Stellung erreicht hat, in welcher sie wieder die Inclinationsrichtung anzeigt, jedoch mit dem Südpol nach unten und nach Norden, mit dem Nordpol nach oben und nach Süden gewandt.

Um diese Einstellung genau und schnell erreichen zu können, ist das in die Büchse *D* hineinreichende Ende der Axe *F* mit einem gebogenen Arme *W* versehen; dieser trägt einen zu der Theilung auf dem Kreise *T* passenden Nonius, sodass man auf derselben Theilung gleichzeitig die Stellung der Nadel und des Magnets ablesen kann.

Ist auf diese Weise die richtige Stellung des Magnets gefunden, so klemmt man die Axe F durch die Schrauben G fest, um darauf die Ablenkungsbeobachtungen in genau derselben Weise, wie es Hr. Kohlrausch vorgeschrieben hat, auszuführen. Der Magnet wird nach rechts und nach links um einen Winkel, welchen man auf dem Kreise M ablesen kann, auf der Axe F gedreht. Die Grösse dieses Winkels wählt man so, dass an einem Orte, an welchem die erdmagnetische Kraft normale Stärke besitzt, die infolge der Drehung eintretende Ablenkung der Nadel nahezu 90° beträgt. Dann wird man die Orte, an welchen der Erdmagnetismus eine grössere Stärke besitzt, daran erkennen, dass die Ablenkung bei derselben Drehung des Magnets grösser als 90° ist, und umgekehrt die Orte geringerer Intensität an der geringeren Ablenkung.

Um die Gleichheit der Drehung bei allen Beobachtungen zu sichern, ist, wie bei dem Kohlrausch'schen Instrument, die feste Scheibe K mit zwei Klemmen P versehen, an welche man den an der beweglichen Scheibe M angebrachten Vorsprung O allemal anschlagen lässt.

Diese Messungen werden, wenn man eine möglichst grosse Genauigkeit erzielen will, mehrfach ausgeführt; man stellt das Instrument einmal so, dass der Magnet sich auf der Westseite befindet, während die Nadel mit ihrer Kreistheilung nach Osten gewandt ist; das andere mal dreht man das Instrument um seine lothrechte Axe um 180° , sodass die Nadel westlich, der Magnet östlich von ihr steht. Ausserdem legt man die Nadel in ihren Lagern jedesmal um und wiederholt die Messung bei umgekehrter Lage. Man kann ferner die Nadel noch umgekehrt magnetisiren und darauf alle Ablesungen nochmals wiederholen. Meistens wird aber eine so weit gehende Vorsicht und Genauigkeit nicht erforderlich sein.

3. Theorie.

Zur Berechnung der Beobachtungen dienen dieselben Formeln wie bei dem Kohlrausch'schen Variometer. Freilich sind diese Formeln von Hrn. Kohlrausch¹⁾ entwickelt

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 29. p. 48. 1886.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XL

worden, jedoch unter der stillschweigend eingeführten Voraussetzung, dass die Nadel sich in einem Magnetfelde von gleichmässiger Stärke bewege. Nun kann es zweifelhaft sein, ob diese Annahme bei dem neuen Instrument zulässig bleibt. Denn der Magnet, welcher bei dem Kohlrausch'schen Variometer nur die horizontale Componente der erdmagnetischen Richtkraft zu überwinden hat, muss bei dem neuen Apparat die ganze Wirkung des Erdmagnetismus aufzuheben im Stande sein. Er ist deshalb nicht unbedeutend länger, als bei dem Kohlrausch'schen Variometer, sodass seine Länge nicht mehr gegen die Entfernung der beiden Magnete von einander klein genug ist, um ihr Quadrat gegen das der Entfernung zu vernachlässigen. Aus diesem Grunde muss ich hier auf die Herleitung der Formeln nochmals eingehen.

Wenn der Magnet durch seine ganze Masse gleichförmig magnetisirt ist, und zwar so, dass die Richtung der magnetischen Axe überall mit der Längsaxe des Magnets zusammenfällt, so ist die Wirkung des Magnets dieselbe, wie sie von den beiden Endflächen ausgeübt werden würde, wenn die eine nur nördlichen, die andere nur südlichen Magnetismus enthielte. Ebenso kann der Magnetismus der Nadel durch zwei magnetische Pole an den Enden der Nadel ersetzt werden. Indem wir die Dicke der Nadel und des Magnets als sehr klein ansehen, dürfen wir deshalb die Kraft, welche der Magnet auf die Nadel ausübt, so berechnen, als ob wir es mit der Wirkung von zwei Paaren punktförmiger Pole auf einander zu thun hätten.

Zum Anfangspunkt rechtwinkliger Coordinaten wähle ich die Mitte der Magnetnadel. Die Coordinate x habe die Richtung der Inclination und werde nach unten und nach Norden positiv gerechnet; die Coordinate y liege horizontal, ihre positive Seite sei nach Westen gerichtet; die dritte Coordinate z stehe senkrecht gegen die beiden andern, sodass ihre positive Seite nach oben und nach Norden gerichtet ist. Der Magnet stehe in der Entfernung b westlich von der Nadel, dann sind die Coordinaten seines Mittelpunktes $0, b, 0$. Die Beobachtung beginnt damit, die Stellung aufzusuchen, bei welcher der Magnet die Richtung

der Inclination erlangt, während die Nadel in die entgegengesetzte Stellung gebracht wird. Ist die halbe Länge des Magnets a , während α die halbe Länge der Nadel bedeutet, so sind die anfänglichen Coordinaten:

des Nordpols	m	des Magnets	$a, b, 0,$
„ Südpols	$-m$	„	$-a, b, 0,$
„ Nordpols	μ	der Nadel	$-\alpha, 0, 0,$
„ Südpols	$-\mu$	„	$\alpha, 0, 0.$

Wird nun der Magnet um den Winkel φ in der Richtung von der x - zur z -Axe gedreht, so werden die Coordinaten seines Nordpols:

$$x = a \cos \varphi, \quad y = b, \quad z = a \sin \varphi,$$

während für den Südpol das negative Zeichen von a zu setzen ist. Zugleich dreht sich die Nadel in gleicher Richtung um einen Winkel ω , sodass die Coordinaten ihres Südpols:

$$\xi = \alpha \cos \omega, \quad \eta = 0, \quad \zeta = \alpha \sin \omega$$

werden; von diesen unterscheiden sich die Coordinaten ihres Nordpols durch das entgegengesetzte Vorzeichen von α .

Die Anziehung, welche der Nordpol m auf den Südpol $-\mu$ ausübt, ist bei zweckmässiger Wahl der Einheiten durch das Product $m\mu E^{-2}$ gegeben, wenn E die Entfernung beider Pole von einander bedeutet, wenn also:

$$\begin{aligned} E^2 &= (x - \xi)^2 + (y - \eta)^2 + (z - \zeta)^2 \\ &= a^2 + b^2 + \alpha^2 - 2a\alpha \cos(\varphi - \omega) \end{aligned}$$

ist. Die Componenten dieser anziehenden Kraft sind:

$$X = m\mu (x - \xi) E^{-3}, \quad Z = m\mu (z - \zeta) E^{-3},$$

soweit sie für unseren Zweck in Betracht kommen, und ihr Drehungsmoment um die zur Meridianebene senkrechte Axe y hat den Werth:

$$Z\xi - X\zeta = m\mu (z\xi - x\zeta) E^{-3},$$

wenn wir die Drehungsrichtung von der x - zur z -Axe als die des wachsenden Winkels ω positiv nennen. Auf denselben Südpol $-\mu$ wirkt der Südpol $-m$ des Magnets mit einer Kraft, deren Drehungsmoment wir erhalten, wenn wir in der vorstehenden Formel an die Stelle von m und a die nega-

tiven Werthe $-m$ und $-a$ setzen. Das Drehungsmoment aber, welches der Erdmagnetismus auf den Südpol $-\mu$ der Nadel ausübt, ist $M\mu\zeta$, wenn M die in der Richtung der Inclination wirkende Gesamtstärke der erdmagnetischen Kraft ist. Auf den Nordpol μ der Nadel wirken gleiche, aber entgegengesetzt gerichtete Kräfte. Die Nadel befindet sich demnach im Gleichgewicht, wenn:

$$0 = M\zeta + \sum m(z\xi - x\zeta)E^{-3}$$

ist, wo das Summenzeichen Σ andeutet, dass in den Ausdruck einmal die Werthe m und a , das andere mal $-m$ und $-a$ einzuführen sind.

Unter der Voraussetzung, dass die Entfernung b grösser ist als die halben Längen a und α der Magnete, also auch grösser als x , z , ξ und ζ , gilt die Entwicklung:

$$E^{-3} = b^{-3} - \frac{3}{2}((x - \xi)^2 + (z - \zeta)^2)b^{-5} + \dots$$

Dadurch wird die Bedingung für das Gleichgewicht:

$$0 = M\zeta + b^{-3} \sum m(z\xi - x\zeta) - \frac{3}{2}b^{-5} \sum m(z\xi - x\zeta)((x - \xi)^2 + (z - \zeta)^2),$$

falls die Glieder höherer Ordnung vernachlässigt werden dürfen. Bei der Ausführung der Summen verschwinden alle Glieder, welche gerade Potenzen von a , also auch von x und z enthalten; und wir erhalten:

$$0 = M\zeta + b^{-3} \sum m(z\xi - x\zeta) - \frac{3}{2}b^{-5} \sum m(z\xi - x\zeta)(a^2 + \alpha^2)$$

oder, wenn wir das magnetische Moment des Magnets:

$$\sum ma = 2ma = m$$

und die Werthe der Coordinaten einführen:

$$0 = M \sin \omega + m b^{-3} \left(1 - \frac{3}{2}(a^2 + \alpha^2)b^{-2}\right) \sin(\varphi - \omega);$$

wird schliesslich zur Abkürzung die Constante:

$$m b^{-3} \left(1 - \frac{3}{2}(a^2 + \alpha^2)b^{-2}\right) = C$$

gesetzt, so ist der Erdmagnetismus M bestimmt durch die Formel:

$$M = C \frac{\sin(\omega - \varphi)}{\sin \omega}.$$

Wählt man nun den bei allen Beobachtungen gleichen Drehungswinkel φ des Magnets so, dass an dem Orte, mit

welchem die anderen Beobachtungsstellen verglichen werden sollen, der Ablenkungswinkel $\omega = 90^\circ$ wird, so ist hier:

$$M = C \cos \varphi.$$

An einem anderen Orte, wo man $\omega = 90^\circ + \delta$ beobachtet, ist der Erdmagnetismus M' durch die Formel:

$$M' = C \frac{\cos(\varphi - \delta)}{\cos \delta} = M \frac{\cos(\varphi - \delta)}{\cos \varphi \cdot \cos \delta}$$

bestimmt. Der Unterschied der Werthe an beiden Beobachtungsorten ist also nach der Formel:

$$\frac{M' - M}{M} = \operatorname{tg} \varphi \cdot \operatorname{tg} \delta$$

aus den beiden Winkeln φ und δ zu berechnen.

Die Formel geht für unendlich kleine Werthe von δ in die von Kohlrausch angegebene über. Sie darf angewandt werden, so lange als die vierten Potenzen von a und α , d. h. der halben Längen der Magnete gegen die vierte Potenz ihres gegenseitigen Abstandes b zu vernachlässigen sind.

4. Beobachtungen.

Zur Prüfung des Instrumentes habe ich mit ihm einige Beobachtungen an Orten angestellt, an welchen ich früher mittelst anderer Apparate, theils mit dem Kohlrausch'schen Variometer, theils mit einem Bamberg'schen magnetischen Theodolit, magnetische Störungen aufgefunden hatte.

Bei meinem Apparate ist die Länge des Magnets $2a = 135$ mm, die der Nadel $2\alpha = 74$ mm, die Entfernung beider voneinander $b = 165$ mm; also ist das Verhältniss von $a:b = 0,41$ und die vierte Potenz, welche in der vorausgegangenen Rechnung vernachlässigt wurde, $a^4:b^4 = 0,028$. Demnach wird es kaum einem Zweifel unterliegen können, dass mit dem Instrumente eine Genauigkeit der Messung erreicht werden kann, welche zu Beobachtungen über Bergmagnetismus völlig ausreicht.

Um die Fehler zu vermeiden, welche aus einem Wechsel der Temperatur entstehen können, wurde eine Messung in einem durch Luftheizung erwärmten Zimmer angestellt und unmittelbar darauf bei geöffneten Fenstern dieselbe wiederholt. Der Drehungswinkel φ betrug 29° . Bei einer Tem-

peratur von $20,65^{\circ}$ C. wurde $\omega = 91,0^{\circ}$ gefunden, bei $8,85^{\circ}$ C. $\omega = 90,6^{\circ}$. Eine Temperaturänderung von $11,8^{\circ}$ verursacht demnach eine Veränderung der Ablenkung von nur $0,4^{\circ}$, sodass einer Erhöhung der Temperatur um 1° C. eine Zunahme der Ablenkung um $0,034^{\circ}$ entspricht.

In dem mit eisernen Säulen und Trägern reichlich ausgestatteten Gebäude der Breslauer Universität, in welchem das physikalische Cabinet untergebracht ist, waren schon früher bedeutende Störungen gefunden worden. Ich habe jetzt mit dem neuen Apparate beobachtet, dass in dem auf dem Dache befindlichen Observatorium die Gesammtintensität um 2,24 Proc. grösser ist als in einem Zimmer des ersten Stockwerkes. Dazu fand ich die Inclination im Observatorium $65,65^{\circ}$, im ersten Stockwerk $67,3^{\circ}$, also in dem oberen Raume um etwa $1^{\circ} 40'$ kleiner, als im unteren. Daraus folgt, dass die Horizontalintensität stärker als die gesammte Intensität vom unteren bis zum oberen Raume im Gebäude zunehmen muss, und zwar, wie sich durch eine einfache Rechnung aus den Zahlenwerthen der Inclination ergibt, um 2,61 Proc. mehr. Die Horizontalcomponente im Observatorium muss also im Ganzen um $2,24 + 2,61 = 4,85$ Proc. grösser sein, als im ersten Stockwerk. Das stimmt vollständig mit den Erfahrungen überein, welche ich früher mit dem Kohlrausch'schen Variometer gemacht habe¹⁾; nach diesen war der Werth im Observatorium um rund 5 Proc. grösser. Die neuen Messungen zeigen, dass diese starke Veränderung nur zur Hälfte auf einer Zunahme der magnetischen Kraft beruht, während die andere Hälfte durch eine Aenderung ihrer Richtung zu erklären ist.

Ferner besuchte ich in der Umgegend von Olbersdorf bei Reichenbach in Schlesien die früheren Beobachtungsplätze auch mit dem neuen Apparate. In folgender Zusammenstellung sind neben den jetzt gemessenen Werthen der Inclination die gleichzeitig abgelesenen und auf 11° C. umgerechneten Werthe von δ und die aus den letzteren und aus $\varphi = 29^{\circ}$ berechneten Verhältnisszahlen für die Gesammtintensität M angegeben. Zu diesen Angaben habe ich auch

1) O. E. Meyer, Jahresber. der schles. Ges. 1888. p. 57 u. 58.

die früher schon mitgetheilten¹⁾ Beobachtungen der Inclination und der Horizontalintensität, welche ich 1885 mit einem Bamberg'schen Reiseapparat angestellt habe, hinzugefügt; die Werthe der Horizontalintensität H sind auf das übliche absolute Maasssystem bezogen.

	i	δ	M	i	H
Observatorium in Breslau	66,0	0,5	1,000	—	0,195
Parkinsel in Olbersdorf	65,8	—1,2	0,984	65,2	0,192
Spittelberg bei Olbersdorf	65,3	0,8	1,003	65,3	0,193
Steinbruch bei der Tartarenschanze	66,9	10,6	1,099	68,2	0,197

Der stark magnetische Serpentin, welchen der Steinbruch liefert, verursacht eine bedeutende Vermehrung des Erdmagnetismus, welche sich aus den Messungen mit dem neuen Apparate ungleich deutlicher erkennen lässt, als aus den früheren Messungen der Horizontalcomponente. Der Grund dafür, dass die Gesamtintensität sich in stärkerem Maasse ändert, als die horizontale Componente, liegt darin, dass das magnetische Gestein auch die Inclination vermehrt. Die mangelhafte Uebereinstimmung der 1885 und 1889 beim Steinbruch gemessenen Werthe der Inclination ist wohl daraus zu erklären, dass inzwischen dort Steine gebrochen worden sind, wodurch ich genöthigt wurde, einen etwas höheren Standort zu wählen.

Auch auf und an dem Zobtenberge habe ich mit dem neuen Apparate beobachtet. In folgenden Zahlenreihen sind wiederum die neuen Messungen mit den älteren, welche ich 1888 mit dem Kohlrausch'schen Variometer ausgeführt hatte, zusammengestellt.

	i	δ	$\frac{M' - M}{M}$	(δ)	$\frac{H' - H}{H}$
Oestlich bei Bankwitz	65,9	—0,08	—0,08%	0,38	+0,44%
Südlich beim Forsthaus	66,0	—1,36	—1,32	—1,00	—1,16
Auf der Spitze des Berges	65,9	0,48	0,47	1,20	1,41
Nördlich beim Schlosse Gorkau	66,0	0,75	0,72	—	—
„ bei Rosalienthal	66,0	0,71	0,69	1,75	2,05
„ „ Ströbel	65,9	0,83	0,81	1,12	1,32

1) O. E. Meyer, 66. Jahresber. d. schl. Ges. 1888. p. 50; Münchener Sitzungsber. 19. p. 169. 1889.

Die erste Reihe enthält die gemessenen Werthe der Inclination, welche keine wesentliche Veränderung mit dem Orte erkennen lassen. Die zweite gibt die Ablesungen am Bergmagnetometer und die dritte die daraus hergeleiteten Aenderungen der Gesammtintensität in Procenten an. In den beiden letzten Reihen sind die entsprechenden Grössen, welche ich 1888 mit dem Kohlrausch'schen Variometer beobachtet habe, hinzugefügt, zuerst die unmittelbar aus der Ablesung hergeleitete Abweichung des Ablenkungswinkels von 90° , dann zuletzt die örtlichen Veränderungen der Horizontalcomponente in Procenten.

Die mit beiden Instrumenten angestellten Beobachtungsreihen lehren in gleicher Weise, dass die erdmagnetischen Kräfte über dem östlich und südlich vom Berge liegenden Serpentinegestein schwächer wirken, als über dem Gabbrogestein der Bergspitze, und dass ihre Stärke noch mehr über dem nördlich abgelagerten Granit zunimmt. Die Brauchbarkeit des neuen Instrumentes zur Untersuchung von Bergmassen auf ihren Magnetismus wird damit genügend bewiesen sein.

Breslau, im April 1890.

VIII. Ueber eine Reproduction der Siemens'schen Quecksilbereinheit; von H. Passavant.

Wie von mehreren Beobachtern¹⁾ übereinstimmend constatirt wurde, sind die seither vorwiegend als Widerstandsnormalen benutzten Drahtspulen aus Neusilberdraht gewissen Veränderungen unterworfen, die sehr beträchtliche Werthe erreichen können. Infolge dieser für genauere Messungen ungenügenden Zuverlässigkeit dieser Drahtwiderstände wird die Reproduction der Siemens'schen Quecksilbereinheit eine stets wichtigere Aufgabe, die auch bereits wiederholt in Angriff genommen wurde. Die durch die späteren Untersuchungen²⁾ erreichte Uebereinstimmung ist bereits eine recht grosse, indessen ist bei der hohen Wichtigkeit der Aufgabe eine häufigere Wiederholung derselben nur wünschenswerth.

Auf Anregung von Hrn. Prof. Himstedt unternahm ich im physikalischen Institut der technischen Hochschule zu Darmstadt die Construction verschiedener Quecksilbernormalen, die Resultate dieser Arbeit werden im Folgenden mitgetheilt.

Berechnung der Normalen.

Um den Widerstand einer mit Quecksilber gefüllten Glasröhre zu berechnen, benutze ich die Abhandlung des Hrn. Dr. Weinstein.³⁾ Hiernach ist dieser Widerstand in Siemens'schen Einheiten gegeben durch die Formel:

$$\mathfrak{W} = \frac{l^3}{\pi r^2} \cdot \sum \frac{1}{l + c_n - c_{n-1}} + \frac{1}{3} \cdot \frac{l^3}{\pi r^4} \sum \frac{(q_n - q_{n-1})^2}{(l + c_n - c_{n-1})^2}.$$

Man hat sich hierbei die Röhre in n Abschnitte von

1) F. Himstedt, Wied. Ann. **31.** p. 617. 1887; F. Kohlrausch, Wied. Ann. **35.** p. 723. 1888.

2) Besonders von den Herren: J. R. Benoit, Construction des étalons prototypes de résistance électrique. Paris, Gauthier Villars 1885; L. Lorenz, Wied. Ann. **25.** p. 1. 1885; K. Strecker, Wied. Ann. **25.** p. 456. 1885; R. T. Glazebrook and T. C. Fitzpatrick, Phil. Trans. of Roy. Soc. **179.** 1888.

3) Weinstein, Electrotechn. Ztschr. 1888. p. 25.

constanter Länge l getheilt zu denken, r bedeutet den mittleren Radius der ganzen Röhre, $c_0 c_1 \dots c_n$ die Calibercorrectionen für die Enden der Intervalle und $\varrho_0 \dots \varrho_n$ die Differenzen der Radien an diesen Enden gegen den mittleren Radius.

Das zweite Glied der obigen Formel ist nur ein Correctionsglied, welches durch die wahrscheinlichere Annahme der Kegelform für die einzelnen Röhrentheile hinzutritt. Es besteht aus lauter sehr kleinen positiven Gliedern und fällt bei guten Röhren von selbst weg; bei den von mir benutzten ist es unbedingt zu vernachlässigen, sodass wir nach der kürzeren Formel rechnen können:

$$\mathfrak{B} = \frac{l^3}{\pi r^2} \sum \frac{1}{l + c_n - c_{n-1}}.$$

Der mittlere Querschnitt der Röhre bei 0° :

$$q = \pi r^2$$

bestimmt sich aus dem Hg-Inhalt derselben bei 0° , M_0 , und aus der Länge L_0 als:

$$q = \frac{M_0}{L_0 \cdot d_0},$$

worin d_0 die Dichtigkeit des Quecksilbers bei 0° . Bedenken wir ferner, dass:

$$l = \frac{L}{n},$$

so können wir die Formel für $\mathfrak{W}$ auch schreiben:

$$\mathfrak{B} = \frac{L_0^3 \cdot d_0}{M_0 \cdot n^2} \cdot \sum \frac{1}{\frac{L}{n} + c_n - c_{n-1}}.$$

Wäre die Röhre genau cylindrisch, so wäre ihr Widerstand:

$$\frac{L_0^2 \cdot d_0}{M_0};$$

man kann also den von 1 wenig verschiedenen Factor:

$$\frac{L_0}{n^2} \cdot \sum \frac{1}{\frac{L}{n} + c_n - c_{n-1}} = C,$$

der die Correction bei Annahme veränderlichen Querschnittes enthält, als ein Maass für die Güte der Röhre betrachten und setzen:

$$\mathfrak{B}_0 = \frac{L_0^2 \cdot d_0}{M_0} \cdot C.$$

Zu dem so berechneten Widerstand der Röhre selbst tritt nun noch der Ausbreitungswiderstand an ihren Enden. Münden diese in Endgefässe von einem im Verhältniss zur Röhre selbst beträchtlichen Querschnitt, so ist dieser Ausbreitungswiderstand nach Lord Rayleigh¹⁾ gegeben durch:

$$a = 0,82 (r_1 + r_2),$$

worin r_1 und r_2 die Radien der Röhre an ihren beiden Enden bedeuten. Der Gesamtwiderstand einer mit Quecksilber gefüllten Röhre ist folglich:

$$W_0 = a + \frac{L_0^2 d_0}{M_0} \cdot C.$$

Zur Ermittlung der einzelnen in diesem Ausdruck vorkommenden Grössen bedarf es:

Einer Längenmessung;

Einer Querschnittsbestimmung durch Auswägen mit Quecksilber;

Einer Calibrirung.

Normalmaasse.

Als Normalmaasse standen zu diesen Messungen zur Verfügung:

Ein Normalmeterstab aus Messing;

– Ein platinirter Messinggewichtssatz von Stückrath.

Das Meter, wie das 20 g-Gewicht des Gewichtssatzes waren mit den Normalen der Normalaichungscommission in Berlin verglichen und ihre Fehler bekannt.

Herstellung der Normalen. Reinigung derselben und des Quecksilbers.

Die benutzten Quecksilberwiderstände bestanden aus geraden dickwandigen Capillaren, bezogen von der Firma Alt, Eberhard und Jaeger in Ilmenau, und waren bereits in der Fabrik auf möglichst gleichmässigen Querschnitt untersucht. Nach einer vorläufigen Calibrirung wurden die brauchbarsten ausgesucht und von diesen wieder das beste Stück ausgeschnitten und zur definitiven Untersuchung verwendet. Nachdem die Röhren an ihren Enden am Schleifstein etwas

1) Lord Rayleigh u. Mrs. Sidgwick, Phil. Trans. 1. p. 173. 1883.

conisch zugeschliffen, wurden sie auf die Drehbank eingespannt und mit einer gut abgedrehten Kupferscheibe senkrecht zu ihrer Längsaxe glatt abgeschliffen.

Gereinigt wurden die Röhren, indem man nacheinander concentrirte Salpetersäure, destillirtes Wasser, Kalilauge, destillirtes Wasser mehrmals hintereinander durchtreten liess und hierauf durch Hindurchleiten eines Stromes trockener Luft, eventuell unter mässigem Erwärmen, trocknete. Es schien vortheilhaft, als letztes Reinigungsmittel destillirtes Wasser zu verwenden, da bei Anwendung von Aether kleine Quecksilbertröpfchen leichter an den Wänden der Röhren zu adhären schienen, was vielleicht auf Reste organischer Verunreinigungen des Aethers zurückzuführen ist, die durch Erwärmen und Trocknen nicht entfernt wurden. Empfehlenswerth ist ein mechanisches Entfernen von etwa vorhandenen kleinen Staubtheilchen etc. vor dem Ausspülen durch Hindurchziehen eines reinen Wattepfropfens.

Das zur Füllung der Röhren dienende Quecksilber wurde zunächst mit verdünnter Salpetersäure oder mit Chromsäurelösung gereinigt und in den Destillirapparat gebracht. Bei den weitaus meisten Versuchen wurde frisches Destillat verwendet.

Längenmessungen.

Zu den Längenmessungen diente ein Comparator, bestehend aus einer starken Stahlschiene, worauf mit Ocularmikrometer versehene Mikroskope verschiebbar waren. Die Vergrößerung derselben war eine vierzigfache; die Einstellungen erfolgten auf die Röhrenkante selbst und hatten die wünschenswerthe Schärfe, besonders wenn man, wie Hr. Benoit dies gethan, eine glänzende Nadel in die Röhre einführte. Die Kante hob sich dadurch merklich schärfer ab. Die Einstellung auf die Trennungslinie von Nadel und Glas war jedoch nicht so scharf wie die Einstellung auf die Kante selbst, weshalb letztere Art der Einstellung stets benutzt wurde.

Zur Messung wurden die betreffenden Röhren zwischen zwei auf den Seiten abgeschliffene Glasstäbe auf drei Unterstützungspunkten festgelegt. Durch passend angebrachte

Gewichte wurde dafür gesorgt, dass die Röhren auf den Unterstützungspunkten fest auflagen und weder eine verticale, noch eine seitliche Durchbiegung möglich war. Hierauf wurden die Mikroskope eingestellt, abgelesen, die Röhre entfernt und durch das Normalmeter ersetzt; da keine der Röhren über 1 m Länge hatte, konnte stets direct mit dem Normalmaass verglichen werden.

Um die durch etwaiges fehlerhaftes Abschleifen bedingten Fehler zu eliminiren, wurden bei jeder Messungsreihe zehn Messungen an verschiedenen Stellen der Ränder vorgenommen und das Mittel aus denselben als wahre Länge der Röhre betrachtet. Für jede Röhre wurden drei Reihen von Messungen angestellt, bei jeder einzelnen Messung die Temperatur an einem in der Nähe der Röhre befindlichen Thermometer abgelesen und das Mittel aus je zehn solchen Messungen als die Temperatur der Röhre für die betreffende Reihe angesehen. Die abgelesenen Längen wurden auf 0° reducirt unter Zugrundelegung des Werthes:

$$0,0,85$$

für den linearen Ausdehnungscoëfficienten des Glases. Die Längen der sechs Röhren bei 0° wurden berechnet zu:

Röhre Nr.	I	II	III	IV	V	VI
mm:	900,432	850,618	996,210	998,174	997,757	997,812
	900,429	850,602	996,219	998,165	997,757	997,816
	900,419	850,606	996,209	998,170	997,770	997,816
Mittel:	900,427	850,609	996,213	998,170	997,761	997,715

Um vollständig sicher zu sein, dass nicht durch fehlerhaftes Abschleifen die Röhrenenden schwach convex gerathen waren und deswegen die Längenmessung von Kante zu Kante einen zu kleinen Werth ergab, wurden die Messungen in folgender Weise controlirt. Es wurden kleine Bolzen aus gehärtetem Stahl angefertigt, deren Kopffläche genau senkrecht zum Zapfen abgedreht war. Der Zapfen wurde in die Röhren eingeführt und der Kopf mit einer Spur consistenten Fettes an die Endfläche der Röhren angekittet. Nun wurden die Längenmessungen wiederholt mit Einstellung auf die inneren sehr scharfen Kanten der Bolzenköpfe. Mercklich von den früheren verschiedene Resultate wurden jedoch bei keiner der Röhren erhalten, und schätze ich die bei den

Längenmessungen gemachten Fehler für nicht grösser als 0,02 mm.

Querschnittsbestimmung.

Um den mittleren Querschnitt der Röhren zu bestimmen, hatte man die Wahl zwischen zwei Methoden. Entweder hatte man wie Hr. Siemens den ganzen Quecksilberinhalt der Röhren abzuschliessen und zu wägen, oder wie Lord Rayleigh, Benoit und neuerdings auch Hr. Glazebrook das Gewicht eines Quecksilberfadens zu bestimmen, der die Röhre nahezu vollständig ausfüllt, und hieraus mit Berücksichtigung der Caliber correctionen etc. den Inhalt der ganzen Röhre zu berechnen. Nach meinen Erfahrungen ist die ältere Siemens'sche Methode, wie sie auch Hr. Strecker, allerdings mit wesentlichen Verbesserungen, angewendet hat, unbedingt vorzuziehen; sie ist bequemer und führt direct zum Ziel ohne irgend welcher Correctionen (Caliberfehler, Quecksilbermeniscus) zu bedürfen. Ich habe sie deswegen ebenfalls angewendet.

Um den Quecksilberinhalt einer Röhre abzuschliessen, wurde folgendermaassen verfahren. Nachdem man die Röhre

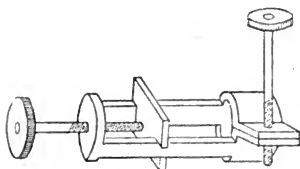


Fig. 1.

in den seitlichen Tubulis ihrer Endgefässe befestigt, wurde über ihr eines Ende eine der Siemens'schen ähnliche Vorrichtung (Fig. 1) geschoben und festgeklemmt, die es ermöglichte, auch unter Quecksilber durch Anziehen einer mit gezahntem Kopfe versehenen eisernen Schraube ein ebenes Glasplättchen fest auf die ebene Endfläche der Röhre anzupassen. War dies geschehen, so liess man in das betreffende Electrodengefäss durch eine einfache Saugvorrichtung aus einem in demselben Wasserbad befindlichen Gefäss Quecksilber eintreten, bis es das Endgefäss ganz erfüllte. Es wurde nun mit einem eisernen Stift die Schraube unter Quecksilber gelöst und das Planplättchen zurückgeschoben, worauf Quecksilber in die Röhre eintrat und dieselbe langsam durchströmte. War eine gewisse Menge

...

durchgeflossen, so wurde wie bei Strecker das offene Ende durch ein zweites Planplättchen und eine Schliessfeder sorgfältig abgeschlossen und mit einem Pinsel von etwaigen kleinen Quecksilbertröpfchen befreit, hierauf durch Anziehen der Schraube auch das andere Ende unter Quecksilber abgeschlossen und endlich dieses aus dem Endgefäss in das Gefäss unter Wasser zurückgesaugt. Nach Oeffnung der Schliessfeder und Untersetzen eines Porzellanschälchens wurde nun das die Röhre füllende Quecksilber durch Saugen ausgetrieben, wobei man sich sorgfältig überzeuete, dass nirgends an den Wänden kleine Quecksilberkügelchen hängen blieben. Ich hatte zuerst versucht, wie auch Hr. Strecker, beide Enden mit Federn abzuschliessen; es war mir jedoch nicht möglich, unter Quecksilber mit hinreichender Sicherheit das verschliessende Glasplättchen so anzudrücken, dass es auf der ganzen Endfläche fest auflag und vollständig abschloss, am offenen Ende leistete die Schliessfeder sehr gute Dienste.

Zur Erreichung einer constanten Temperatur wurden die Auswägungen im Sammlungsraum des physikalischen Instituts vorgenommen, dessen Temperatur während der 2 bis $2\frac{1}{2}$ Stunden, die zu einer Reihe von zehn Auswägungen erforderlich waren, sich nur um etwa $0,2^\circ$ änderte. Bei jeder einzelnen Füllung wurde die Temperatur des Wasserbades, in welchem Röhre und Quecksilber sich befanden, an zwei Thermometern abgelesen und das Mittel aus diesen Ablesungen zur Temperaturcorrection benutzt. Als Dichte des Quecksilbers nehme ich den Werth:

13,5956

bei 0° , und als cubischen Ausdehnungscoefficienten:

$0,0,181$.

Zu den Wägungen diente eine sehr vorzügliche Präcisionswage von Stückrath, die sich hauptsächlich durch eine ausserordentlich constante Ruhelage auszeichnete bei grosser und ebenfalls sehr constanter Empfindlichkeit. Diese letztere wurde so regulirt, dass einem Uebergewicht von 1 mg ein Ausschlag von etwa vier Scalentheilen entsprach. Der ebenfalls von Stückrath bezogene platinirte Gewichtssatz war vor den Messungen sorgfältig calibriert, und wurden die

Fehler der einzelnen Gewichtsstücke durch Vergleichung mit dem in Berlin geachteten 20 g-Stück berechnet. Diese übrigens sehr geringen Fehler sind bei den Wägungen, ausschliesslich Doppelwägungen, in Rücksicht gezogen.

Für jede einzelne Röhre wurden wieder drei Reihen von Messungen vorgenommen, deren jede aus zehn nacheinander angestellten Auswägungen bestand. Vor jeder neuen Reihe wurde die Röhre frisch gereinigt, wie oben angegeben. Die folgende Tabelle gibt, auf 0° reducirt, die Quecksilberinhalte der Röhren als Mittelwerthe der einzelnen Beobachtungsreihen:

Röhre Nr.	I	II	III	IV	V	VI
g:	11,0486	9,7989	15,7224	14,3764	11,3913	11,5891
	11,0490	9,7986	15,7227	14,3763	11,3914	11,5887
	11,0485	9,7988	15,7228	14,3763	11,3913	11,5887
Im Mittel:	11,0487	9,7988	15,7226	14,3763	11,3913	11,5888

Die Unterschiede zwischen den Einzelbeobachtungen einer jeden Reihe betragen stets nur wenige Zehntel Milligramm, und sind in den weitaus meisten Fällen kleiner als ein halbes Zehntausendtel des ganzen; in einem einzigen Falle erreichen die grössten Abweichungen den Betrag 0,01 Proc. Ich gebe im Folgenden die betreffende Messungsreihe wieder, sie betrifft die Röhre Nr. VI. Die zehn Einzelwerthe sind:

11,5804	Beobachtungstemperatur	
11,5798	5,3°	
11,5798	Im Mittel:	11,5798
11,5802	Gewichtecorrection	+ 3
11,5799		11,5801
11,5796	Reduction auf 0°	+ 96
11,5795		11,5897
11,5797	Reduction auf Vacuum	— 6
11,5800		11,5891
11,5792		

Der grösste Unterschied besteht zwischen der ersten und letzten Beobachtung und beträgt gerade ein Zehntausendtel. Der Mittelwerth dieser Reihe schliesst sich jedoch dem der beiden zugehörigen Reihen vollständig an.

Calibrirung der Röhren.

Sämmtliche Röhren hatten eine solche Länge erhalten, dass man sie in eine Anzahl Abschnitte von nahezu 50 mm Länge theilen konnte. Für die Enden dieser Abschnitte

wurden die Calibercorrectionen bestimmt, indem man mit Fäden verschiedener Länge calibrierte, beginnend mit einem Faden von 50 mm und mit immer je 50 mm längeren Fäden fortfahrend, bis man mit dem letzten Faden, der um 50 mm kürzer war wie die ganze Röhre, nur zwei Ablesungen erhielt. Aus den abgelesenen Längen wurden die Calibercorrectionen berechnet.¹⁾

Als Maassstab diente eine 150 cm lange, sehr fein auf Glas geätzte Millimeterscala, hergestellt von Hartmann und Braun in Bockenheim. Wie bei den Längemessungen wurde die zu untersuchende Glasröhre zwischen zwei Glasstäbe festgelegt, darüber die Glasscala und nun durch Saugen durch ein Chlorcalciumrohr der Quecksilberfaden in der Röhre verschoben und abgelesen. Die Ablesungen geschahen mit Hülfe einer passenden Linse, die es erlaubte, die Theilstriche der Scala selbst wie ihre Bilder auf dem Quecksilberfaden zu fixiren und zur Deckung zu bringen. Hierdurch wurde die Parallaxe vollständig vermieden und sehr genaue Ablesungen ermöglicht. Jede Röhre wurde zweimal calibriert.

Aus den Calibercorrectionen, der Länge der Röhre und der Zahl der Röhrenabschnitte berechnet sich das Correctionsglied wie oben gesehen zu:

$$C = \frac{L}{n^2} \cdot \sum \frac{1}{\frac{L}{n} + c_n - c_{n-1}}.$$

Direct ergibt die Calibrirung die in diesem Glied vorkommende Summengrösse, welche aus je zwei Calibrirungen für die einzelnen Röhren gefunden wurde zu:

Röhre Nr.	I	II	III	IV	V	VI
	0,359 860	0,339 763	0,401 553	0,400 794	0,400 922	0,400 894
	0,359 861	0,339 768	0,401 554	0,400 795	0,400 920	0,400 894

Für das Correctionsglied C erhalten wir demnach resp.:

1,000 090 1,000 027 1,000 082 1,000 154 1,000 059 1,000 043

Wie hieraus ersichtlich, ist das Caliber der Normalröhren ein sehr gutes.

1) Mascart u. Joubert, L'Électricité et le Magnétisme. Paris 1886.

Ausbreitungswiderstand.

Um den Ausbreitungswiderstand:

$$a = 0,82 (r_1 + r_2)$$

zu berechnen, bedarf man der Kenntniss der Radien an den Röhrenden. Mit hinreichender Genauigkeit lassen diese sich finden, wenn man die Annahme macht, die mittleren Querschnitte der verschiedenen Röhrenstücke verhielten sich zum mittleren Querschnitt der ganzen Röhre, umgekehrt wie die Längen desselben Quecksilberfadens in diesen Stücken zu dessen mittlerer Länge λ . (Bei guten Röhren ist dies stets zulässig und auch Hr. Strecker ist bereits auf diese Weise verfahren). Sind dann λ_1 und λ_2 die Fadenlängen an den Enden der Röhre, so findet sich:

$$a = 0,82 (r_1 + r_2) = 0,82 \cdot r \left(\sqrt{\frac{\lambda}{\lambda_1}} + \sqrt{\frac{\lambda}{\lambda_2}} \right).$$

Lege ich die Calibrirung mit den Fäden von 50 mm Länge zu Grunde, so finde ich für meine Röhren als Ausbreitungswiderstand:

Röhre Nr. I	II	III	IV	V	VI
$a = 0,0,972$	$0,0,1004$	$0,0,862$	$0,0,894$	$0,0,1008$	$0,0,1002$

Widerstand der Normalen.

Stellen wir nun alle erhaltenen Daten zusammen, so ergibt sich folgende Tabelle:

Röhre Nr.	L_0	M_0	C	a	W_0
I	900,427	11,0487	1,0,90	0,0,972	0,99872
II	850,609	9,7988	1,0,27	0,0,1004	1,00492
III	996,213	15,7226	1,0,82	0,0,862	0,85911
IV	998,170	14,3763	1,0,154	0,0,894	0,94327
V	997,761	11,3913	1,0,59	0,0,1008	1,18925
VI	997,815	11,5888	1,0,43	0,0,1002	1,16910

Die letzte Columnne gibt die auf 0° bezogenen Widerstände der Röhren, berechnet nach der oben abgeleiteten Formel:

$$W_0 = a + \frac{L_0^2 \cdot d_0}{M_0} \cdot C.$$

Widerstandsmessungen.

Um in den Widerstandsvergleichen eine möglichst einfache und sichere Controle der Rechnung zu erhalten, wurden die Normalen zunächst direct miteinander verglichen,

weil man in diesem Falle der Zuhülfenahme von Drahtwiderständen und der Kenntniss von Temperaturcoefficienten nicht bedarf. Die Vergleichung geschah mit einer Siemens'schen Messbrücke¹⁾ im physikalischen Institut zu Giessen und erfolgte in zwei Abschnitten. In dem ersten wurden die sechs berechneten Normalen unter einander verglichen, im zweiten verglich man die Normalen mit Quecksilberröhren, deren Widerstand nicht berechnet war, die also als Copien der Normalen zu betrachten sind. Erstere Reihe von Messungen fällt in die zweite Woche des Juni, letztere in die beiden ersten des September.

Die Widerstandsmessung mit der Siemens'schen Brücke erfolgt nach der Gleichung:

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{s + d}{s - d},$$

worin s den Widerstand des Brückendrahtes und d denjenigen des durch die beiden Contactstellungen abgegrenzten Stückes bedeutet. In welchen Einheiten wir s und d messen, ist gleichgültig, am einfachsten nehmen wir als Einheit den Widerstand eines Scalentheiles der Drahtlänge.

Für die Grössen d kann man nur dann ohne weiteres die abgelesenen Längen einsetzen, wenn der Brückendraht genau cylindrisch, also der Widerstand eines Theiles desselben seiner Länge proportional ist. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so bedürfen die Ablesungen gewisser Correctionen, die eine Calibrirung des Drahtes, wenigstens innerhalb des zu den Messungen benutzten Intervalles nothwendig machen.

Calibrirung des Brückendrahtes.

Die Calibrirung geschah nach der Methode von Carey Foster.²⁾

Bedeutend in beistehendem Schema p und q Widerstände, die wir in sehr kleinen Intervallen verändern können, r und s Drahtspulen von nahezu gleichem Widerstand und bb_1 einen Brückendraht, so lässt sich bei passender Wahl von p und q

1) Vgl. Siemens, Gesammelte Abhandlungen; Dehms, Pogg. Ann. 136. p. 373. 1869.

2) Glazebrook u. Shaw, Physik. Praktikum p. 437.

eine Stellung des Contactes a_1 finden, bei der das Galvanometer g stromlos ist. Lassen wir nun p und q unverändert, vertauschen aber r und s , so muss man den Contact nach einer anderen Stelle a_2 verschieben, um wieder Gleichgewicht zu erhalten. Der Widerstand des zwischen a_1 und a_2 enthaltenen Theiles des Brückendrahtes ist dann gleich der Differenz der Widerstände r und $s = \delta$. Ändert man das Verhältniss $p:q$, so erhält man dieses mal an einer anderen Stelle des Drahtes ein Stück abgegrenzt, dessen Widerstand ebenfalls gleich δ ist. Es ist klar, dass man auf diese Weise den Draht auf seiner ganzen Länge calibriren kann durch Verschiebung des Widerstandes δ , wie ein Thermometer durch Verschiebung eines Quecksilberfadens.

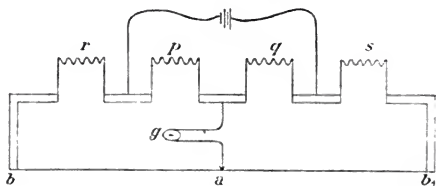


Fig. 2.

Die Ausführung der Messungen geschah folgendermaassen. Es wurden zwei Nickelinwiderstände hergestellt, deren Differenz nahezu fünfzig Scalentheilen des Brückendrahtes entsprach. Als p und q benutzte man zwei Siemens'sche Neusilber-einheiten, zu deren einer ein Stöpselrheostat parallel geschaltet war. Auf diese Art waren beliebige Verschiebungen der Gleichgewichtslage ermöglicht, eventuell nach Umschaltung des Rheostaten parallel zur zweiten Einheit. An zwei verschiedenen Tagen wurde nun der Draht zwischen den Theilstrichen 200 und 700 calibrirt und zeigte es sich deutlich, dass er durch das Einspannen in seinem mittleren Theile merklich gedehnt war, in Uebereinstimmung mit Calibrirungen, die Hr. Prof. Himstedt etwa ein halbes Jahr früher nach der Methode von Strouhal und Barus vorgenommen hatte.

Als Einheit wurde nun der mittlere Widerstand eines Scalentheiles in dem calibrirten Intervalle angenommen und

aus den Resultaten der Calibrirung eine Tabelle angefertigt, die den Widerstand eines jeden Theiles des Drahtes in mittleren Scalentheilen auszudrücken gestattete.

Widerstand des Brückendrahtes.

Der Widerstand des Messdrahtes wurde nach der ebenfalls von Siemens¹⁾ angegebenen Methode bestimmt. Hier-nach vergleicht man zwei Widerstände w_1 und w_2 mit einem dritten w_3 und hernach ihre Summe mit demselben, dann erhält man drei Werthe von d , $d_1 d_2 d_3$, und kann den Widerstand s des Brückendrahtes berechnen aus der Gleichung dritten Grades:

$$s^3 - s^2(d_1 + d_2 + 3d_3) - s(d_1 d_3 + d_2 d_3 + 3d_1 d_2) + d_1 d_2 d_3 = 0.$$

Zweckmässig nimmt man nahezu:

$$w_3 : w_2 : w_1 = \sqrt{2} : 1 : 1,$$

weil dann die Werthe von $d_1 d_2 d_3$ nahezu gleich werden.

Bei der Ausführung der Messungen dienten als Widerstände w_1 und w_2 die beiden auch bei der Calibrirung verwendeten Neusilbereinheiten, der Widerstand w_3 wurde aus bifilar gewickelten Nickelinspiralen zusammengesetzt und der Betrag $\sqrt{2}$ für denselben nahe erreicht.

Fünf an verschiedenen Tagen ausgeführte Bestimmungen lieferten für s die Werthe:

$$2497,34 \quad 2497,09 \quad 2497,47 \quad 2497,24 \quad 2497,69.$$

Das Mittel aus diesen, nämlich:

$$2497,37$$

liegt den Vergleichen zu Grunde, die im September vorgenommen wurden. Für die Messungen im Monat Juni stand zu kurze Zeit zur Verfügung, um eine besondere Bestimmung von s auszuführen, für diese benutzte ich den Werth:

$$2496,76,$$

den Hr. Prof. Himstedt etwa anderthalb Monate vorher bestimmt hatte.

Vergleichung der Normalen untereinander.

Sämmtliche Widerstandsmessungen fanden, wie schon erwähnt, in einem Kellerraume des Instituts in Giessen statt,

1) Siehe Dehms, Pogg. Ann. 136. p. 373. 1869.

dessen Temperatur sich sehr constant halten liess, ein nothwendiges Erforderniss, da die Drahtbrücke gegen Temperaturschwankungen äusserst empfindlich ist. Im Beobachtungsraume brannten nur zwei möglichst klein geschraubte Gasflammen, deren eine die Fernrohrscala beleuchtete, die andere diente zur Beleuchtung der Brückenscala, sie war etwa 2 m von dem Drahte entfernt und wurden ihre Strahlen durch eine verschiebbare Sammellinse auf die gewünschten Stellen der Scala concentrirt; der Messdraht war durch einen an dem Contactschlitten angebrachten kleinen Schirm beschattet, sodass von einer Erwärmung desselben keine Rede sein kann. Ein doppelter Blechschirm schützte den Messdraht ausserdem vor der Körperwärme des Beobachters.

Das zu den Messungen verwendete Galvanometer erhielt durch Astasirung eine solche Empfindlichkeit, dass einer Verschiebung des Brückencontactes um 1 mm ein einseitiger Ausschlag von etwa 45 Scalentheilen entsprach, bei etwa 3 m Entfernung von Spiegel und Scala. Die Einstellungen des Contactröllchens geschahen stets auf ganze Millimeter, die genaue Gleichgewichtsstellung wurde durch Interpolation aus den entgegengesetzten Ausschlägen berechnet, die einer Verschiebung um einen Scalentheil entsprachen. Um Erwärmung durch den Strom zu vermeiden, kamen nur schwache Ströme zur Anwendung und wurden deswegen dem Daniell'schen Element im Batteriezweig noch 20 S.-E. als Ballastwiderstand vorgeschaltet. Auch erlaubte die vollkommene Aperiodicität des Galvanometers rasche Beobachtung bei kurzem Stromschluss. Natürlich wurde stets mit commutirtem Strom gearbeitet.

Die zu vergleichenden Quecksilberröhren befanden sich in demselben Wasserbade und überzeugte man sich durch wiederholte Messung, dass das Quecksilber in den Electrodengefässen genau die Temperatur des Bades besass, um so mehr also auch der Inhalt der Röhre selbst. Die Verbindung der Normalen mit der Brücke geschah durch sorgfältig amalgamirte dicke Kupferdrähte, der Widerstand derselben betrug je circa 0,0₃1 S.-E.; da er zu jeder der zu vergleichenden Röhren hinzu kam, änderte er deren Verhältniss nicht.

Waren die Röhren wie oben beschrieben gereinigt, so befestigte man sie durch Korke in den seitlichen Tubulis ihrer Endgefässe und füllte das eine der letzteren mit Quecksilber, welches dann langsam die Röhre durchströmte. Durch Heben des zweiten Gefässes konnte man das Quecksilber wieder zurücktreten lassen und überzeugte sich dadurch, dass nirgends an den Wänden der Röhre kleine Tröpfchen haften blieben, von der tadellosen Reinigung derselben. War nach Senken des zweiten Gefässes wieder eine gehörige Menge Quecksilber durch die Röhre geflossen, so füllte man schliesslich beide Endgefässe gleich hoch an und brachte die Röhre in das Wasserbad. Erst nachdem sämmtliche Röhren mehrere Stunden in demselben zugebracht hatten, begannen die Widerstandsmessungen.

Jede einzelne der Röhren wurde mit allen übrigen direct verglichen und gebe ich im Folgenden eine Gruppe von Messungen vollständig wieder; es ist die Vergleichen der Röhre V mit den übrigen Normalen. Sämmtliche Vergleichen in extenso wiederzugeben hat keinen Werth; die angeführte Gruppe zeigt mit die grössten Abweichungen in den Einzelwerthen.

Es enthalten in der Tabelle die beiden ersten Columnen die Einstellungen des Contactes a_1 und a_2 , die beiden folgenden das direct abgelesene und das corrigirte d , die letzte den aus s , d und der betreffenden Normale berechneten Widerstand von Röhre V. Zeile fünf gibt den durch Berechnung aus den Dimensionen der Röhre gefundenen Werth.

Röhre Nr.	a_1	a_2	d	$d_{\text{corr.}}$	W_0
I.	567,36	349,97	217,39	217,47	1,18930
II.	563,54	353,68	209,86	209,95	1,18944
III.	659,90	257,30	402,60	402,60	1,18944
IV.	602,60	314,41	288,11	288,12	1,18937
V.	—	—	—	—	1,18925
VI.	469,36	448,05	21,31	21,35	1,18927

Die Endresultate aller Messungen sind in der nächsten Tabelle zusammengestellt. Die Verticalcolumnen enthalten die Werthe, welche Vergleichen und Berechnung für dieselbe Röhre liefern. Die berechneten Werthe sind unterstrichen.

	I	II	III	IV	V	VI
I.	0,99872	1,00482	0,85911	0,94334	1,18930	1,16924
II.	0,99882	1,00492	0,85912	0,94329	1,18944	1,16929
III.	0,99872	1,00491	0,85911	0,94334	1,18944	1,16915
IV.	0,99865	1,00490	0,85905	0,94327	1,18937	1,16911
V.	0,99867	1,00476	0,85898	0,94317	1,18925	1,16908
VI.	0,99860	1,00476	0,85907	0,94326	1,18927	1,16910

Vergleichung der Normalen mit Copieen.

Eine weitere Controle der Rechnung bietet die Vergleichung der Normalröhren mit Röhren von unbekanntem Widerstand, die Herstellung von Copien. Es standen hierzu drei gerade Glasröhren zur Verfügung von ca. 0,901, 1,02 und 0,5 S.-E. Widerstand. Eine vierte Röhre von zufällig sehr nahe 1 S.-E. war in ihrem mittleren Theil zweimal gebogen, um ihre Länge zu reduciren und sie in demselben Wasserbade wie die Normalen unterbringen zu können. Zur Vergleichung mit der Röhre von 0,5 S.-E. mussten stets zwei Normalen parallel geschaltet werden, die übrigen drei Copien konnten sehr gut direct mit allen Normalen verglichen werden.

Der Gang der Messungen ist genau derselbe wie bei der Vergleichung der Normalen unter sich. Den definitiven Messungen war, wie oben erwähnt, eine Neubestimmung des Widerstandes s des Messdrahtes vorangegangen. Die Uebereinstimmung in den Resultaten dieser Versuchsreihe ist eine noch wesentlich bessere als in den ersten Vergleichungen und gestattet wohl den Schluss, dass bei der Berechnung der Normalröhren die Genauigkeit von einem Zehntausendtel erreicht ist.

Die folgende Tabelle enthält die Bestimmung der Copien von grösserem Widerstand C_1 C_2 C_3 und gibt für jede derselben die entsprechenden corrigirten d , wie die aus den Werthen der Normalen berechneten Widerstände.

Vergleichung mit Normale	d_1	C_1	d_2	C_2	d_3	C_3
I	1,68	1,00007	128,40	0,90104	21,45	1,01603
II	6,10	1,00002	136,69	0,90105	13,78	1,01607
III	189,22	0,99997	59,40	0,90097	208,98	1,01602
IV	72,81	0,99993	57,23	0,90101	92,69	1,01600
V	215,99	0,99991	344,42	0,90098	196,17	1,01602
VI	194,78	0,99993	323,50	0,90095	174,85	1,01610
Im Mittel:		$C_1 = 0,99997$		$C_2 = 0,90100$		$C_3 = 1,01604.$

Die auf Röhre C_4 bezüglichen Messungen geben:

Parallel geschaltet die Röhren	d_4	C_4
I und III	92,43	0,49734
I „ V	109,10	0,49740
III „ V	3,57	0,49736
II „ IV	27,39	0,49735
II „ VI	60,50	0,49736
IV „ VI	103,51	0,49739
Im Mittel:		0,49737

Ausser diesen Röhren kam noch eine von der Firma Siemens und Halske ausgegebene, dem Institut zu Giessen gehörige Quecksilbernormale zur Untersuchung. Dieselbe trägt die Arbeitsnummer 103, sie hat die Form einer doppelt gebogenen Spirale mit angeblasenen weiteren Röhren von etwa 1 cm Durchmesser. Ihr Widerstand ist nach Angabe der Firma:

$$1,3662 \text{ S.-E. bei } 0^\circ.$$

Der innere Querschnitt der Röhre ist verhältnissmässig gering und es ist diesem Umstande vielleicht zuzuschreiben, dass die Bestimmung ihres Widerstandes nicht mit derselben Genauigkeit gelang, wie bei den Copieen $C_1 \dots C_4$; je enger der Querschnitt einer Röhre, um so grössere Fehler müssen natürlich durch nicht ganz vollkommene Reinigung entstehen. Auch missglückten zwei Füllungen vollständig und fanden aus diesen Gründen mit dieser Röhre doppelt so viele Vergleichen statt wie mit den Copieen, bei denen derartige Unregelmässigkeiten nicht vorkamen.

Da der Widerstand der Siemens'schen Röhre erheblich grösser war als derjenige meiner Normalen, so schaltete ich stets zur Vergleichung eine der Normalen mit der Copie C_4 hintereinander; allerdings summiren sich dann die bei der Bestimmung von deren Widerstand gemachten Fehler. Nach drei Messungen erfolgte neue Reinigung und Füllung aller Röhren, abgesehen von der letzten Gruppe, bei der nur die Füllung der Siemens'schen Röhre erneuert war.

Die Messungen ergaben für den Widerstand der Siemens'schen Normale:

Vergleich mit den Röhren	<i>W</i>	Vergleich mit den Röhren	<i>W</i>
I + C ₄	1,36536	I + C ₄	1,36552
III "	1,36534	III "	1,36538
V "	1,36550	V "	1,36547
II "	1,36547	I "	1,36535
IV "	1,36532	III "	1,36532
VI "	1,36547	V "	1,36547
		Im Mittel =	1,36543

Sämmtliche Werthe sind kleiner, als der von der Firma angegebene, ihr Mittel unterscheidet sich von dem letzteren um ca. 0,06 Proc.

Hr. Strecker¹⁾ berichtet ebenfalls über eine Vergleichung der Siemens'schen Normalröhren mit der von ihm reproducirten Einheit. Das Resultat seiner im Siemens'schen Laboratorium angestellten Versuche ist:

$$1 \text{ S.-E.} = 0,9992 \frac{m}{mm} \text{ Hg von } 0^{\circ}.$$

Vergleichung einer Copie mit den von Hrn. J. R. Benoit construirten Einheiten.

Um einen Anschluss an frühere Reproduktionen der Quecksilbereinheit zu erhalten, wandte ich mich nach Abschluss meiner Messungen an Hrn. Benoit in Sèvres mit der Bitte, die Vergleichung einer meiner Copieen mit den von ihm für das Ministerium der Posten und Telegraphen construirten Etalons zu gestatten. Auf die bereitwilligst ertheilte Erlaubniss war Hr. Ch. Ed. Guillaume so freundlich, die Vergleichung zu übernehmen und ist es mir eine angenehme Pflicht, beiden Herren für diese werthvolle Unterstützung meiner Arbeit den besten Dank auszusprechen.

Da die Benoit'schen Etalons sämmtlich nahezu 1 Ohm betragen, so wählte ich zur Vergleichung die Copie Nr. C₃, welche diesem Werth am nächsten kommt. Die Röhre wurde in Darmstadt gereinigt und getrocknet, hierauf mit ihren Electrodengefässen versehen, mit Gummischläuchen an beiden Enden verschlossen und verschickt. In Paris wurde sie direct mit Quecksilber gefüllt und mit den Copieen Nr. 46, 49 und 69 der Benoit'schen Prototypen verglichen. Die

1) Strecker, Wied. Ann. 25. p. 487. 1885.

Vergleichungen fanden statt in einem Raume sehr constanter Temperatur des Pavillon de Breteuil. Die Röhre wurde mit jeder der Copieen zweimal verglichen, wobei je einmal die Benoit'schen Electrodengefässe und einmal Platinelectroden verwendet wurden, um die Röhre mit der Messbrücke zu verbinden. Die Resultate der Messungen sind:

Nach Vergleichung mit Copie Benoit

Nr. 46 ist der Widerstand von C_3 bei $0^\circ = 0,958\ 596$ Ohm.					
					0,958 599 "
"	49	"	"	"	0,958 576 "
					0,958 533 "
"	69	"	"	"	0,958 635 "
					0,958 561 "

Im Mittel demnach:

$$C_3 = 0,95858 \text{ Ohm} = 1,01609 \text{ S.-E. bei } 0^\circ$$

in sehr guter Uebereinstimmung mit dem von mir gefundenen Werthe:

$$C_3 = 0,95853 \text{ Ohm} = 1,01604 \text{ S.-E.}$$

Temperaturcoefficient des Quecksilbers.

Um Quecksilbernormalen mit Drahtwiderständen zu vergleichen, ist die Kenntniss ihres Temperaturcoefficienten erforderlich, und schien es wünschenswerth, eine besondere Bestimmung desselben vorzunehmen.

Von der weiteren Verwendung der Siemens'schen Drahtbrücke zu diesen Messungen wurde Abstand genommen. Hauptsächlich veranlasste hierzu die grosse Empfindlichkeit dieses Instrumentes gegen Temperaturschwankungen; wollte man ferner weitläufige und unsichere Rechnungen vermeiden, so mussten die Verbindungen der Vergleichswiderstände mit dem Messinstrument durch starke Kupferdrähte hergestellt werden, die als vorzügliche Wärmeleiter störend wirken mussten, sobald die Temperaturen des Beobachtungsraumes und der Quecksilberröhren merklich verschieden waren.

Die von Kirchhoff¹⁾ angegebene Methode der Widerstandsvergleichung durch das Differentialgalvanometer ist von diesen Uebelständen frei und empfiehlt sich durch grosse Einfachheit.

1) G. Kirchhoff, Berl. Monatsber. 1880. p. 601; Wied. Ann. 13. p. 410. 1881.

Schalten wir zwei Widerstände w_1 und w_2 hintereinander in einen Stromkreis und parallel zu ihnen je eine Hälfte eines auf gleiches Drehmoment abgeglichenen Differentialgalvanometers, so erhält man bei Stromschluss keinen Ausschlag, wenn die Widerstände w_1 und w_2 sich verhalten wie diejenigen der ihnen parallel geschalteten Galvanometerhälften. Fügt man der einen Hälfte, etwa der an w_1 anliegenden, einen Widerstand ρ zu, so ist das Gleichgewicht gestört und man muss den Widerstand der anderen Hälfte um einen Betrag r vermehren, um es wieder herzustellen. Nach Kirchhoff besteht dann die Gleichung:

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{\rho}{r}.$$

Sei nun w_1 eine Quecksilberröhre und w_2 ein beliebiger Vergleichswiderstand, so erhalten wir bei einer Temperatur t_1^0 :

$$(1) \quad \frac{w_{t_1}}{w_2} = \frac{\rho}{r_1}.$$

Erhöhen wir die Temperatur der Röhre auf t_2^0 , während w_2 constant bleiben möge, und wiederholen die Vergleichung mit demselben ρ , so folgt eine zweite Relation:

$$(2) \quad \frac{w_{t_2}}{w_2} = \frac{\rho}{r_2}.$$

Die Division beider Gleichungen gibt:

$$\frac{w_{t_2}}{w_{t_1}} = 1 + \alpha(t_2 - t_1) = \frac{r_1}{r_2},$$

woraus der mittlere Temperaturcoefficient α sich berechnet als:

$$(3) \quad \alpha = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \frac{r_1 - r_2}{r_2}.$$

Es ist wesentlich, dass hierin r_2 und r_1 Widerstände aus demselben Rheostaten sind, deren absoluten Betrag man nicht zu kennen braucht und deren Verhältniss durch wiederholte Calibrirung sich mit beliebiger Genauigkeit bestimmen lässt.

Die Formel (2) gilt natürlich nur, so lange w_2 bei beiden Messungen sich gleich geblieben ist. Hat jedoch dessen Temperatur etwa um τ Grade zugenommen, so ist Gleichung (2) zu ersetzen durch:

$$(2') \quad \frac{w_{t_2}}{w_2(1 + \beta \tau)} = \frac{\rho}{r_2}$$

und Gleichung (3) ändert sich in:

$$(3') \quad \alpha = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \left\{ \frac{r_1 - r_2}{r_2} + \frac{r_1}{r_2} \cdot \beta \tau \right\},$$

oder da r_1/r_2 nahe gleich 1:

$$\alpha = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \left\{ \frac{r_1 - r_2}{r_2} + \beta \tau \right\}.$$

Berücksichtigt man ferner, dass auch die Temperaturen von r und ϱ sich ändern, so ist noch ein Correctionsglied von der Form:

$$(1 + \gamma_1 \tau_1)(1 - \gamma_2 \tau_2) = 1 + \gamma_1 \tau_1 - \gamma_2 \tau_2$$

in das Verhältniss r_1/r_2 einzuführen. Diese Correction ist jedoch äusserst gering und kann durch Controlversuche eliminirt werden. Den Rechnungen liegt die einfachere Formel:

$$\alpha = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \left\{ \frac{r_1 - r_2}{r_2} + \beta \tau \right\}$$

zu Grunde.

Das benutzte Galvanometer war von Plath in Potsdam hergestellt und zur Erhöhung der Empfindlichkeit durch einen von Hartmann und Braun bezogenen Eisenring astasirt. Die Multiplicatoren waren bifilar gewickelt und besaßen einen Widerstand von je ca. 700 Ohm.

Im Hauptstromkreise befand sich ausser den hintereinander geschalteten zu vergleichenden Widerständen noch ein Ballastwiderstand von 5 bis 30 Einheiten. Erwärmungen durch den Strom kamen nie vor, wie häufige Controlversuche zeigten, trotzdem mit Ablenkungen gearbeitet wurde und es deswegen nothwendig war, den Strom wiederholt einige Sekunden geschlossen zu lassen. Parallel zu der Quecksilber-
röhre lag die eine Galvanometerhälfte unter Einschaltung eines Rheostaten ϱ , parallel zu w_2 die andere Hälfte mit dem Rheostaten r und einem Regulirwiderstand, bestehend aus zwei parallel geschalteten Stöpselkästen. Nach Strecker¹⁾ ist die Methode am empfindlichsten, wenn ϱ dem Widerstand einer Galvanometerhälfte nahezu gleich ist. Mit Rücksicht hierauf nahm ich für ϱ stets nacheinander 600, 650, 700 Ohm, das Mittel aus den drei entsprechenden Messungen ist in die Berechnung eingeführt.

Der Widerstand r , bestehend aus einem Stöpselrheostaten von Hartmann und Braun, war sorgfältig calibrirt,

1) Strecker, Wied. Ann. 25. p. 463. 1885.

zeigte jedoch nur sehr geringe Fehler. Die Zehntel Ohm wurden überhaupt nicht gezogen, sondern interpolirt; da der Zuschaltung einer Einheit in r ein Ausschlag von ca. 10 mm entsprach, erhielt man jedenfalls die Zehntel genau und die Hundertel angenähert.

Der Gang einer Messung war folgender. Hatte man durch Stöpseln im Regulirwiderstand den Ausschlag Null erreicht, so wurde ein Widerstand ρ gezogen und durch Einschalten in r das Gleichgewicht wieder hergestellt, r genau bestimmt, hierauf ρ wie r kurz geschlossen und controlirt, ob das Gleichgewicht der Galvanometerhälften noch bestand. Jede Aenderung der zu vergleichenden Widerstände während der Messung hätte sich hierbei zeigen müssen. Vor und nach den Widerstandsmessungen wurden die Temperaturen von Quecksilberröhre und w_2 notirt, und wenn überhaupt eine Aenderung eingetreten war, das Mittel aus Anfangs- und Endwerth in die Berechnung eingeführt.

Quecksilberwiderstände.

Um bequem arbeiten zu können, gab ich den zu untersuchenden Röhren die Form, die Hr. Benoit für Quecksilberwiderstände vorgeschlagen hat. Capillaren aus demselben Glas wie die Normalröhren, jedoch weniger dickwandig als diese, wurden mehrmals gebogen und an ihre Enden weitere Röhren als Electrodengefäße angeblasen. Die drei untersuchten Röhren hatten Widerstände circa 2,7, 0,6 und 1,2 S.-E. und waren etwa 125, 85, 120 cm lang. Reinigung und Füllung erfolgte wie bei den Normalröhren und machte keine Schwierigkeit.

Nach der Füllung wurden die Röhren mit Kautschukpfropfen verschlossen, durch welche ein Glasröhrchen führte, gerade weit genug, um die aus 4 mm dickem Kupferdraht bestehenden Electroden aufzunehmen. Diese erhielten bis etwa 2 mm von ihrem sorgfältig amalgamirten Ende einen Ueberzug von Siegellack; da also nur sehr kleine Kupferflächen mit dem Quecksilber in Berührung kamen und ausserdem die Electroden nur gerade während der Dauer der Messungen eingetaucht blieben, so brauchte man keine Verunreinigung des Quecksilbers zu befürchten. Um ganz sicher

zu gehen, wurde nach jedem Versuche die betreffende Röhre entleert, frisch gereinigt und wieder mit destillirtem Quecksilber gefüllt.

Von jeder Röhre stellte ich als Vergleichswiderstand w_3 eine Copie aus Nickelindraht her, die nahezu denselben Widerstand hatte, wie letztere bei der höchsten angewendeten Temperatur, circa 35° . Der doppelt mit Seide besponnene Draht war auf einer paraffinirten Holzspule bifilar aufgewickelt, die Enden desselben an Kupferdrähte angelöthet und diese durch den oberen Theil der Spule durchgeführt und mit angeschraubten kupfernen Doppelklemmen versehen. Die Spule war dicht schliessend in einen Blechcylinder eingesetzt, der wieder selbst im Wasserbade stand. Ein Thermometer gestattete, die Temperatur der Luft innerhalb des Blechcylinders abzulesen und zeigte, dass diese sich während eines Tages nur um einige Zehntel eines Grades änderte.

Temperaturen.

Die Widerstände der Röhren wurden mit ihren Copieen verglichen bei den Temperaturen 0° , ca. 17° und ca. 35° . Schmelzendes Eis lieferte 0° ; da die Temperatur des Beobachtungsraumes, eines Kellerraumes des physikalischen Instituts zu Darmstadt, sich während eines Tages kaum um 2° änderte, liess sich in einem Wasserbade eine constante Temperatur von ca. 17° erreichen; die Temperatur von 34° bis 35° erhielt ich durch Aetherdampf.

Stets fanden die Versuche in folgender Reihenfolge statt. Nach Reinigung und Füllung kam die Röhre in das Wasserbad. Nach mehreren Stunden wurde ihr Widerstand gemessen, die Röhre darauf in klein geschlagenes Eis gebettet und dieses so hoch angehäuft, dass es die Röhre vollständig bedeckte. Nach einer Stunde war der Widerstand derselben stets constant geworden und konnte gemessen werden, worauf die Röhre wieder in das Wasserbad kam und die erste Vergleichung wiederholt wurde.

Ebenso verfuhr man bei der höheren Temperatur. Nach der Vergleichung im Wasserbad setzte man die Quecksilber- röhre in einen kurzen und weiten Dampfmantel, durch den unmittelbar aus einer grossen Kochflasche Aetherdampf strömte,

der nach dem Austritt sich im Wasserkühler condensirte. Der Aether wurde im Wasserbade zum Sieden gebracht, und war es nicht schwer, durch Regulirung der Temperatur desselben diejenige des Aetherdampfes constant zu halten. War der Widerstand der Röhre eine Viertelstunde lang constant geblieben, so schritt man zur Messung. Geschlossen wurde die Versuchsreihe durch Messung bei Zimmertemperatur.

Zur Temperaturbestimmung diente ein von Hrn. Optiker Haack in Jena aus Jenaer Normalglas verfertigtes Thermometer. Durch wiederholte Prüfung wurde festgestellt, dass die Depression des Nullpunktes nur wenige Hundertel Grad betrug; auch die Caliberfehler des Thermometers zeigten sich sehr gering. Die in Fünftelgrade getheilte Scala erlaubte noch halbe Zehntel zu schätzen.

Endresultate.

Die Resultate der Versuche sind in den beiden folgenden Tabellen zusammengestellt, die sich resp. auf die Messungen zwischen 0° und 17° und 0° und 34° beziehen. Die Berechnung des mittleren Temperaturcoefficienten für diese Intervalle geschieht nach der Formel:

$$\alpha = \frac{1}{t} \left\{ \frac{r_0 - r_t}{r_t} + \beta \tau \right\}.$$

In den Tabellen ist unter $(r_0 - r_t)/r_t$ das Mittel aus den Beträgen zu verstehen, die, wie erwähnt, den Werthen $\rho = 600$, $= 650$, $= 700$ entsprechen. Für β den Temperaturcoefficienten des Nickelins benutze ich den Werth $0,0327$. τ_1 und τ_2 bedeuten die Temperaturen des Vergleichswiderstandes w_2 , deren Differenz $\tau_2 - \tau_1 = \tau$.

Röhre Nr.	t	$10^6 \frac{r_0 - r_t}{r_t}$	τ_1	τ_2	$10^6 \frac{r_0 - r_t}{r_t} + \beta \tau$	$10^6 \alpha$
I	17,0	15237	16,3	16,3	15237	896
II	17,4	15472	17,2	17,0	15418	886
I	17,9	15897	18,2	18,5	15978	893
II	18,0	15879	18,1	18,2	15906	884
I	17,6	15696	17,9	17,8	15669	890
II	17,6	15637	18,3	18,2	15610	887
III	17,9	15902	18,6	18,5	15875	887
III	17,8	15942	18,2	18,2	15942	896
III	17,2	15304	17,5	17,5	15304	890
III	16,6	14829	17,2	17,0	14775	890

Im Mittel von 0° bis $17,5^{\circ}$: $10^6 \alpha = 890$

Röhre Nr.	t	$10^6 \frac{r_0 - r_t}{r_t}$	r_1	r_2	$10^6 \frac{r_0 - r_t}{r_t} + \beta t$	$10^6 \alpha$
I	34,3	31162	16,3	16,9	31324	913
II	34,5	31295	17,2	17,3	31322	908
I	34,5	31602	18,2	17,6	31440	911
II	34,2	30772	18,1	18,5	30880	903
I	34,25	30924	17,9	18,3	31032	906
II	34,4	31197	18,3	18,6	31278	909
III	34,2	31007	18,6	18,2	30899	903
III	34,0	30833	18,2	18,0	30779	905
III	34,1	30896	17,5	17,7	30950	908
III	34,1	31060	17,2	16,4	30844	904

Im Mittel von 0° bis 34,3°: $10^6 \alpha = 907$

Diese Werthe von α sind in guter Uebereinstimmung mit den Messungen von Lorenz¹⁾, wie von Mascart de Nerville und Benoit.²⁾ Nach Lorenz ist der mittlere Temperaturcoëfficient zwischen 0° und 27,3°:

$$\alpha = 0,0,9013.$$

Aus obigen Werthen würde für diese Temperatur sich ergeben:

$$\alpha = 0,0,900.$$

Mascart, de Nerville und Benoit finden für die Aenderung des specifischen Widerstandes des Quecksilbers die Interpolationsformel:

$$\sigma_t = \sigma_0 (1 + 0,0,865 t + 0,0,112 t^2);$$

berechnet man hieraus den mittleren Coëfficient für 17,5° und 34,3°, so erhält man resp.:

$$\alpha_{17,5} = 0,0,885, \quad \alpha_{34,3} = 0,0,901$$

ebenfalls in guter Uebereinstimmung. Die Strecker'sche³⁾ Formel dagegen:

$$\sigma_t = \sigma_0 (1 + 0,0,892 t + 0,0,45 t^2)$$

gibt wesentlich grössere Werthe, nämlich:

$$\alpha_{17,5} = 0,0,900, \quad \alpha_{34,3} = 0,0,911,$$

während die älteren Formeln von Lord Rayleigh, Lenz und Restzoff, Siemens und Halske durchgängig niedrigere Werthe geben. Es ist nach Lenz:

1) Lorenz, Wied. Ann. 25. p. 11. 1885.

2) Mascart, de Nerville u. Benoit, Résumé d'expériences sur la détermination de Pohn.

3) Strecker, Wied. Ann. 25. p. 484. 1885.

$$\sigma_t = \sigma_0 (1 + 0,0_3858 t + 0,0_6897 t^2);$$

$$\text{demnach: } \alpha_{17,5} = 0,0_3860, \quad \alpha_{34,3} = 0,0_3861;$$

nach Siemens:

$$\sigma_t = \sigma_0 (1 + 0,0_3852 t + 0,0_6136 t^2),$$

$$\text{also: } \alpha_{17,5} = 0,0_3876, \quad \alpha_{34,3} = 0,0_3899.$$

Lord Rayleigh findet aus Beobachtungen zwischen 0° und 13° den Werth:

$$\alpha = 0,0_3861.$$

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem verehrten Lehrer, Hrn. Prof. Himstedt, für die Anregung zu dieser Arbeit, wie für die mannigfachste Unterstützung meinen innigsten Dank auszusprechen, ebenso Hrn. Prof. Schering für das Wohlwollen, welches er der begonnenen Arbeit entgegenbrachte.

Darmstadt, im März 1890.

**IX. Untersuchungen über die Abhängigkeit
der Strahlung der Wärme und der Absorption der-
selben durch Glimmerplatten von der Temperatur;
von J. Edler.**

(Inauguraldissertation, für die Annalen bearbeitet vom Hrn. Verf.)

An dem experimentellen Theil der vorliegenden Abhandlung arbeitete ich im physikalischen Institut der Universität zu Greifswald von Michaelis 1887 bis Michaelis 1888, also während einer Zeit, in welcher durch die Untersuchungen Schleiermacher's¹⁾ und Bottomley's²⁾ die Richtigkeit des Stefan'schen³⁾ Strahlungsgesetzes anfangs zweifelhaft zu werden.

Es ist deshalb erklärlich, dass ich an den von mir gefundenen Resultaten zunächst das Stefan'sche Gesetz prüfte. Ich that dies einerseits in der gewöhnlichen Weise, dass ich die Grösse $k = S(T_1^4 - T_0^4)$ in Bezug auf ihre Constanz untersuchte (S bedeutet in der Gleichung die Strahlung, T_1 und T_0 sind die absoluten Temperaturen der strahlenden resp. bestrahlten Fläche).

Andererseits setzte ich in der Gl.:

$$(1) \quad S = k(T_1^4 - T_0^4)$$

$T_1 = T_0 + t$, machte also S zur Function der Temperaturdifferenz. Indem ich noch die von Bottomley⁴⁾ „emissivity“ genannte Grösse $S/t = \sigma$ einführte, erhielt ich eine Gleichung von der Form:

$$(1) \quad \sigma = c_0 + c_1 t + c_2 t^2 + c_3 t^3.$$

Berechnete ich dann nach der Methode der kleinsten Quadrate die Constanten $c_0, c_1 \dots$, so ergab sich in keinem Falle zwischen ihnen der Zusammenhang, welcher durch

1) Schleiermacher, Wied. Ann. 26. p. 287. 1885 u. Wied. Ann. 34. p. 623. 1888.

2) Bottomley, Phil. Trans. Lond. 178. (A) p. 429. 1887.

3) Stefan, Wien. Ber. 79. (II) p. 391. 1879.

4) Bottomley, l. c. p. 443.

Gl. (1) bedingt wird, auch behielten, wenn ich zur rechten Seite der Gl. (2) noch neue Glieder $c_4 t^4$, $c_5 t^5$ u. s. w. hinzufügte, die betreffenden Constanten stets einen von Null sehr verschiedenen Werth. Es liess sich deshalb annehmen, dass dies mit dem gleichen Resultat bis zu einer unendlichen Anzahl von Gliedern fortgesetzt werden konnte. In diesem Falle ist es gestattet, zur Berechnung empirischer Constanten auch von der Gleichung auszugehen:

$$(3) \quad \begin{aligned} l\sigma &= \gamma_0 + \gamma_1 t + \gamma_2 t^2 + \dots \\ (l\sigma &= \log \text{ nat } \sigma) \end{aligned}$$

Ich fand nun, dass diese Gleichung bereits bei Anwendung von zwei Constanten sich in wünschenswerther Weise den Beobachtungen anschliesst; berechnete ich noch eine dritte Constante, so war diese so klein, dass sie auf den numerischen Werth der anderen Constanten fast gar keinen Einfluss hatte und ohne Beeinträchtigung der Brauchbarkeit der Gleichung fortgelassen werden konnte. Aus der Gl. $l\sigma = \gamma_0 + \gamma_1 t$ folgt:

$$\begin{aligned} S &= k \cdot t \cdot e^{at} \\ (k &= e^{\gamma_0} \text{ und } \gamma_1 = a). \end{aligned}$$

Zur Berechnung der Constanten mit Hülfe der Methode der kleinsten Quadrate ist die Gleichung am brauchbarsten in der Form für Brigg. Logar.:

$$\begin{aligned} \lg S - \lg t &= z + \alpha t \\ (z &= \lg k \text{ und } \alpha = a \lg e). \end{aligned}$$

Für den Fall, dass die Temperatur der Umgebung constant ist, würde die Gleichung $S = k t e^{at}$ mit der Wilhelmy'schen¹⁾ Strahlungsgleichung:

$$S = m(\vartheta_1 - \vartheta_0) c_1^{\vartheta_1} c_2^{\vartheta_0}$$

übereinstimmen, indem $c_2^{\vartheta_0} = \text{const.}$, $\vartheta_1 - \vartheta_0 = t$ und $c_1^{\vartheta_1} = \text{const.} e^{at}$ ist (m , c_1 und c_0 sind Constanten, ϑ_1 und ϑ_0 die in Grad Celsius angegebenen Temperaturen der strahlenden Fläche und der Umgebung). Wesentlich verschieden ist dagegen jene Gleichung von der äusserlich ähnlichen Gleichung:

$$S = k T e^{aT},$$

welche H. F. Weber²⁾ in neuester Zeit als Strahlungsgesetz

1) Wilhelmy, Pogg. Ann. 84. p. 119. 1851.

2) H. F. Weber, Ber. d. Berl. Acad. 1888. p. 933.

aufgestellt hat, indem in letzterem Fall unter T die absolute Temperatur verstanden und der Einfluss der Rückstrahlung noch nicht in Rechnung gezogen ist. Die Strahlungsconstanten, welche sich nach diesem Gesetz aus meinen Versuchsreihen ergeben, habe ich gleichfalls berechnet und in Tab. 3 u. 4 angegeben.

Meine Versuchsanordnung war folgende. Als strahlende Fläche verwandte ich ein verhältnissmässig breites Thermo-
element, welches an der Löthstelle erwärmt wurde und dort auch strahlte. Ich liess somit die strahlende Fläche unmittelbar an der Erregung des Thermostroms theilnehmen, aus dessen beobachteter Intensität ich dann nachträglich die Temperatur der Löthstelle berechnen konnte. Auf diese Weise glaube ich die mittlere Temperatur der strahlenden Fläche mit grosser Genauigkeit bestimmt zu haben. Zur Messung der Strahlung diente eine Thermosäule. Dieselbe war hinreichend empfindlich und erreichte auch bei der Bestrahlung das Maximum der Intensität in kurzer Zeit; ich konnte deshalb von der Benutzung eines Bolometers absehen.

Von mehreren Thermoelementen, welche ich benutzte, erwies sich als brauchbarstes ein Eisen-Neusilber-Element. Die beiden Metallstreifen, aus welchen dies Element bestand, waren gleich geformt, durchschnittlich 1 mm dick und 45 mm lang. Von der Löthstelle aus waren sie zunächst auf eine Entfernung von 54 mm hin 42 mm breit, von da verzögerten sie sich gleichmässig bis zum Ende, an welchem mittelst Klemmschrauben die Leitungsdrähte befestigt waren.

Zunächst musste durch Vorversuche die Abhängigkeit der Intensität von der Temperatur der Löthstelle bestimmt werden, um dann umgekehrt bei den Strahlungsversuchen aus der Intensität des Elements rückschliessen zu können auf die Temperatur der strahlenden Fläche, in deren Mitte sich die Löthstelle befand. Zu diesem Zwecke wurde es mit der Löthstelle in ein Gefäss gebracht, welches eine Flüssigkeit enthielt, die durch einen untergestellten Bunsen'schen Brenner langsam erwärmt wurde. Bis 100° C. benutzte ich als Flüssigkeit Wasser; von 100° C. bis etwa 210° C. Paraffin. Ausführlich habe ich in der Dissertation die Methode ange-

geben, nach welcher der Fehler corrigirt wurde, der durch den heraushängenden Quecksilberfaden des benutzten Thermometers bedingt ist. Die beiden Enden des Thermoelements befanden sich jedes in einem Glasgefäss mit schmelzendem Eise, sodass sie andauernd dieselbe Temperatur hatten. Die Leitungsdrähte führten von diesen Enden durch einen Commutator zu einem Spiegelgalvanometer, welches einen Ringmagneten mit Kupferdämpfung besass. Letztere wurde so regulirt, dass sich der Magnet aperiodisch bewegte. Die beobachteten Scalentheile sind bei grösseren Ausschlägen stets auf die entsprechenden Bögen reducirt. Bei jeder Beobachtung wechselte ich den Strom und summirte dann die beiden in Scalentheilen gemessenen Ausschläge. Unter der Annahme, dass diese Summen den entsprechenden Intensitäten des Elements proportional sind, werde ich dieselben kurz als Intensitäten bezeichnen. Durch Einschaltung von 10 Siemens'schen Widerstandseinheiten in den Stromkreis beschränkte ich die Intensität auf ein für meine Zwecke passendes Maass.

Es wurden nun auf die angegebene Weise für das bei den Strahlungsversuchen benutzte Thermoelement die Intensitäten bei bestimmten Temperaturen in verschiedenen Beobachtungsreihen experimentell festgestellt, und zwar nicht nur während die Flüssigkeit erwärmt wurde, sondern auch wenn dieselbe nachträglich sich wieder abkühlte. Sowohl in diesen beiden Fällen, als auch bei den verschiedenen Reihen ergaben sich die gleichen Resultate. Aus einer grösseren Anzahl von Werthen mehrerer Reihen wurden dann mit Hülfe der Methode der kleinsten Quadrate die Constanten der Gleichung $J = at + bt^2$ bestimmt, welche nach Avenarius¹⁾ zwischen der Temperatur t der Löthstelle eines Thermoelements und dem von mir mit J bezeichneten Ausschlag des Spiegelgalvanometers besteht, wenn die Temperatur der Endpunkte des Elements constant gleich 0°C. ist. Ich fand so für die Constanten die relativen Werthe $a = 1,89709$ und $b = -0,053009$, wenn die Entfernung der Scala vom Spiegel des Galvanometers 207 cm betrug. Die Uebereinstimmung

1) Avenarius, Pogg. Ann. 119. p. 406, 1863.

zwischen den beobachteten und berechneten Werthen einer Reihe zeigt sich in folgender Tabelle:

Tabelle 1.

t	J beob.	J ber.	t	J beob.	J ber.
20	38	37,7	130	237	237,4
30	56	56,4	161	290	290,8
60	112	111,9	173	312	312,0
100	185	184,1	205	367	366,3

Die Intensität des Elements blieb, wie regelmässige Prüfungen ergaben, während der ganzen Untersuchung constant.

Nach jener Gleichung wurden nun von 10^0 zu 10^0 bis 500^0 die Intensitäten berechnet und die so gewonnenen Werthe als Curvenpunkte auf Coordinatenpapier in grossem Maassstabe aufgetragen. Diese Punkte wurden der Tendenz der Curve entsprechend miteinander verbunden, was um so leichter möglich war, als in einem Intervall von 10^0 die Curve kaum merklich von einer geraden Linie abweicht. Eine solche Curve diente dann gewissermaassen als Thermometerscala, aus welcher ich die den beobachteten Intensitäten entsprechenden Temperaturen ablesen konnte.

Damit das Thermoelement zu den Strahlungsversuchen verwendet werden konnte, kam es darauf an, dasselbe möglichst gleichmässig an der Stelle, wo es strahlen sollte, zu erwärmen. Zu diesem Zweck wurde das Element durch zwei eiserne Bügel (siehe Fig. 1 B_1 und B_2) mit Hülfe zweier Schrauben (*Sch*) gegen einen massiven Kupferwürfel gepresst, welcher durch einen Bunsen'schen Brenner erwärmt werden konnte.

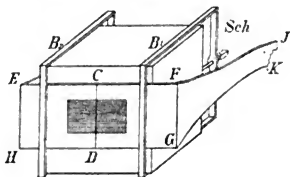


Fig. 1.

Die Höhe des Würfels betrug 68 mm, seine Grundseiten waren beide gleich 66 mm. In derselben Figur bedeutet ferner $EFGH$ den Theil des Elementes, welcher der Thermosäule zugewandt war. Durch die Linie CD ist die Löthstelle angedeutet. Bei FG und EH sind die beiden freien Enden des Elementes umgebogen; der in der Figur

sichtbare Theil ist bei *JK* abgebrochen gezeichnet (vgl. die schematische Zeichnung Fig. 3). An den beiden Stellen, wo die Bügel das Element berühren würden, sind zwischen Element und Bügel zwei circa 1 mm dicke Glimmerstreifen eingeschoben; dies geschah deswegen, damit nicht durch die weniger erwärmten Bügel ein Theil der Thermoelectricität fortgeleitet werden konnte. Glimmer ist hierzu besonders geeignet, da seine Leitungsfähigkeit nach den Versuchen von W. H. Schultze¹⁾ im hiesigen physikalischen Institute höchstens $\frac{1}{17}$ so gross ist, wie die des Glases, und da auch bei hohen Temperaturen Glimmer ein besserer Isolator als Glas ist. Der ganze Apparat ruhte auf dem ringförmigen Halter eines starken eisernen Stativs, auf welchen zuvor ein Stück Eisenblech mit passendem Ausschnitt gelegt war, damit die Flamme des Brenners unmittelbar den Kupferwürfel berührte. Durch dieses Blech wurde ausserdem verhindert — ebenso wie durch ein zweites, welches senkrecht zu diesem in der Fortsetzung der Vorderfläche des Würfels nach unten führte —, dass die Verbrennungsgase die Strahlungsfläche bestreichen konnten. Mit diesem Apparat stellte ich die Strahlungsversuche bis etwa 280° C. an.

Für höhere Temperaturen bediente ich mich eines anderen Apparates, von welchem Fig. 2 einen verticalen Mitteldurchschnitt im Verhältniss 1:5 gibt. Es bestand derselbe

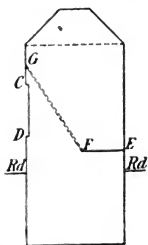


Fig. 2.

aus einem kaminartigen Kasten aus Eisenblech, welcher unten offen war und oben sich dachförmig zuspitzte, so dass jedoch noch eine kleinere Oeffnung übrig blieb. Die ganze Höhe des Apparates betrug 200 mm, die Höhe bis zur Abdachung 170 mm, die beiden Grundseiten waren je 180 mm lang. Die Vorderfläche hatte einen Ausschnitt (*CD*), in welchen das Thermoelement eben hineinpasste, ohne aber das Eisenblech zu berühren. Befestigt wurde das Element durch Klemmen an zwei ca. 6 mm breiten Ansätzen, welche an den seitlichen Rändern des Ausschnittes parallel zur Vorderfläche des Kastens nach aussen zu

1) W. H. Schultze, Wied. Ann. **36**. p. 655. 1889.

angebracht waren. Auch hier dienten Glimmerstreifen zur Isolirung, und es fand infolge dessen in diesem Falle überhaupt keine metallische Berührung zwischen dem Element und dem Kasten statt. 28 mm unter dem Ausschnitt war ein Rand (*Rd*) rings um den Kasten befestigt, welcher dazu diente, den ganzen Apparat auf den Halter des Stativs setzen zu können. Um die von der schwach leuchtenden Flamme eines Bunsen'schen Brenners — es wurde in diesem Falle ein solcher mit grosser Oeffnung benutzt — ausgesandte Wärmemenge möglichst gegen das Element zu concentriren, waren im Inneren des Kastens drei übereinandergelegte Drahtnetze (*GF*) schräg gegen den Ausschnitt zwischen der Vorderfläche und einem an der Hinterfläche befestigten Ansatz (*EF*) ausgespannt. Die Drahtnetze wirken hier ähnlich wie bei der Davy'schen Sicherheitslampe. Sie lassen zwar die von der Flamme aufsteigenden Gase frei hindurch, beschränken also den Verbrennungsprocess nicht, andererseits absorbiren sie aber einen grossen Procentsatz der von den Gasen mitgeführten Wärmemengen und strahlen einen gewissen Theil hiervon wieder gegen das Element aus. Ausserdem wird dasselbe aber auch direct durch die an ihm emporsteigenden heissen Gase erwärmt. Im Ganzen konnte die Stellung des Netzes zum Element derartig regulirt werden — wie dies in Vorversuchen ausgeprobt war —, dass stets eine gleichmässige Erwärmung der Strahlungsfläche erzielt wurde, was besonders beim Beginn des Glühens in deutlich erkennbarer Weise hervortrat. Der Beginn der Lichtemission im verdunkelten Zimmer zeigte sich im Mittel aus mehreren Versuchen bei 390° C. Ich konnte mit diesem Apparat die Temperatur des Elementes bis ca. 450° C. steigern.

Die Thermosäule, mit welcher ich die Strahlung maass, bestand aus 45 Wismuth-Antimon-elementen. Die bestrahlte Fläche derselben war geschwärzt, damit sie die zugestrahlte Wärmemenge möglichst vollständig absorbiren konnte. Ferner war die Säule noch mit einem 127 mm langen Conus versehen, dessen Durchmesser an der Oeffnung 60 mm betrug. Zur Verhinderung einer Einwirkung von etwaigen Luftströmungen und seitlichen Strahlungen auf die Säule war die-

selbe mitsammt dem Conus von einem Holzkasten (Fig. 3, Ks) umhüllt, dessen der strahlenden Fläche zugewandte Oeffnung durch eine Klappe (Kl) verschlossen werden konnte. Ein Schnurlauf ermöglichte das Schliessen der Klappe von der Beobachtungsstelle am Fernrohr aus; es geschah dies unmittelbar nach jeder Beobachtung, damit die Säule immer nur eine möglichst kurze Zeit hindurch bestrahlt wurde. Die Entfernung der bestrahlten Fläche von der strahlenden betrug 300 mm. In den Kasten wurde ein sehr empfindliches Thermometer so eingelassen, dass das Quecksilbergefass unmittelbar die Rückseite der Säule berührte. Hierdurch konnte controllirt werden, inwieweit die Säule durch die Bestrahlung sich erwärmte. Im allgemeinen zeigte dies Thermometer genau dieselbe Temperatur, wie ein zweites, welches zur Messung der Zimmertemperatur ausserhalb des Kastens aufgehängt war; nur bei den höchsten Temperaturen, bis zu welchen ich die strahlende Fläche erwärmte, ergaben sich kleine Differenzen. In diesem Falle wurde die Strahlung zunächst bei den hohen Temperaturen beobachtet, wobei dann die Rückseite der Säule gleich anfänglich eine Temperatur annahm, auf welcher sie die ganze Versuchsreihe hindurch constant verblieb.

Vor dem Thermoelement (Fig. 3, Te) war in einer Entfernung von 43 mm ein doppelwandiger Schirm (Sr_1) aus verzinnem Eisenblech aufgestellt. Durch eine rechtwinklige Oeffnung von 22 mm Höhe und 32 mm Breite, welche sich

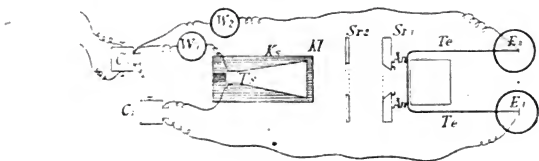


Fig. 3.

in demselben befand, konnten nur von einem bestimmten Theil des Thermoelementes Strahlen nach der Thermosäule gelangen (in Fig. 1 ist durch das schattirte Rechteck O die senkrechte Projection dieser Oeffnung auf das Element an-

gedeutet). Alle übrigen Strahlen, welche von den erwärmten Theilen des Apparates ausgehend die Thermosäule hätten treffen können, wurden von dem Schirme zurückgehalten. Am Rande der Oeffnung befanden sich zwei umgebogene Ansätze (A_n), welche zur Aufnahme von Messingplatten mit verschiedenen Oeffnungen dienten. In der Zeit zwischen den einzelnen Beobachtungen war die Oeffnung stets geschlossen. Die Entfernung der beiden Wandungen des Schirmes voneinander betrug 15 mm. Der Zwischenraum war nach aussen so abgeschlossen, dass er mit Wasser angefüllt werden konnte, dessen Temperatur eine Versuchsreihe hindurch constant auf derjenigen der Rückseite der Thermosäule gehalten wurde. Die Entfernung der strahlenden Fläche von der Säule selbst war bei den Versuchen mit dem zweiten Apparat eine etwas grössere wie im anderen Falle, wodurch die Strahlungswerthe kleiner wurden. Es kommt dies bei meinen Versuchen nicht in Betracht, da die Werthe nur in relativem Maasse angegeben sind, und da ich im wesentlichen nur die Abhängigkeit der Strahlung von der Temperatur ermitteln wollte.

Die Anordnung der Leitungsdrähte war derartig (wie aus Fig. 3 ersichtlich ist), dass durch den Commutator C_1 je nachdem das Thermoelement oder die Thermosäule eingeschaltet werden konnte, während der Commutator C_2 zum Wechseln des Stromes diente. In den Stromkreis des Thermoelementes waren, wie bei den Vorversuchen, stets 10 S.-E. eingeschaltet; der Widerstand des Stromkreises der Säule wurde dagegen nur bei den grössten Intensitäten, wo die Scala nicht mehr ausreichte, durch 1 S.-E. vergrössert, wobei vorher das Verhältniss zwischen der Intensität mit und derjenigen ohne diesen Widerstand experimentell ermittelt war. Die in den Tabellen enthaltenen Zahlen gelten stets für die Intensitäten ohne Einschaltung eines Widerstandes.

Jede einzelne Beobachtung nahm nun folgenden Verlauf. War bei einer bestimmten Temperatur des Thermoelementes eine Beobachtung der Strahlung angestellt, so wurde durch Veränderung des Gaszuflusses zum Bunsen'schen Brenner jene Temperatur in der beabsichtigten Weise variirt, wobei in den verschiedenen Versuchsreihen theils von niedrigeren Temperaturen zu höheren übergegangen, theils auch das um-

gekehrte Verfahren eingeschlagen wurde. Die Regulirung des Gaszuflusses gelang nach einiger Uebung immer nach Wunsch. Während dessen war sowohl die Klappe des Kastens, in welchem sich die Thermosäule befand, als auch die Oeffnung des Schirmes Sr_1 stets geschlossen. Wuchs die wiederholt beobachtete Intensität des Elementes nicht mehr oder doch nur sehr wenig, war also die Temperatur der Strahlungsfläche nahezu constant geworden, so begann die eigentliche Beobachtung. Zunächst wurde dann vor die Oeffnung des Schirmes Sr_1 ein zweiter Schirm gestellt, welcher gleichfalls doppelwandig und wie Sr_1 mit Wasser von derselben Temperatur angefüllt war. Hierauf wurde auch die Klappe vor dem Kasten geöffnet.

Es strahlte so auf die Thermosäule eine Fläche, welche dieselbe Temperatur hatte, wie sie selbst. Infolge dessen war die Intensität des Stromes der Säule im allgemeinen gleich Null; ergaben sich dennoch Ausschläge, welche dann immer nur sehr klein waren, so wurden dieselben unter der Bezeichnung s_0 notirt. Sodann wurde der Schirm, welcher die Oeffnung von Sr_1 verschloss, fortgenommen. Infolge der Strahlung wuchs die Intensität des Stromes der Thermosäule, welche ich hier als s bezeichnen will, bis zu einem Maximum, welches selbst bei den höchsten Temperaturen, die ich benutzte, in ca. 70 Secunden und bei niedrigeren etwas früher eintrat. Dass das Maximum dann wirklich erreicht war, geht daraus hervor, dass die nachträglichen sehr kleinen Aenderungen von s vollständig denjenigen der Intensität i des Elements entsprachen, also gleichzeitig mit i zu- oder abnahmen. Abwechselnd wurde nun immer erst ein i und dann ein s nach folgendem Schema beobachtet und notirt: i_1, s_1, i_2, s_2, i_3 . Jetzt wurde die Klappe des Kastens und die Oeffnung des Schirmes geschlossen, worauf die Intensität der Säule wiederum in 70, resp. etwas weniger Secunden auf Null zurückging. Es wurde dann ganz so wie beim Beginn der Beobachtung noch ein zweites s_0' beobachtet und notirt, womit eine Beobachtung beendet war. Vor und nach jeder Beobachtung wurden die Temperaturangaben der benutzten Thermometer abgelesen und gleichfalls notirt. Unter der Annahme, dass die kleinen Veränderungen von s und i als Functionen der Zeit linear erfolgen, und dass die

zwischen den Einzelbeobachtungen liegenden Zeitintervalle gleich sind, ergeben sich dann aus dem s und i folgende Mittelwerthe: dem Mittelwerth $(i_1 + i_2)/2$ entspricht der Werth s_1 und $(i_2 + i_3)/2$ entspricht s_2 . Aus $(i_1 + i_2)/2$ und $(i_2 + i_3)/2$ finde ich den Mittelwerth $(i_1 + 2i_2 + i_3)/4 = J$. Indem ich gleichfalls von s_1 und s_2 , sowie von s_0 und s_0' die Mittelwerthe bildete, setzte ich $(s_1 + s_2)/2 - (s_0 + s_0')/2 = S$, sodass sich nun S und J entsprechen.

Die Strahlungsconstanten variirte ich, indem ich die strahlende Fläche und die angrenzenden Theile entweder mit Lampenruss oder mit Zinkweiss oder drittens mit Eisenoxyd überzog. Den ersten Ueberzug erhielt ich dadurch, dass ich die betreffenden Theile über brennende, mit Petroleum getränkte Watte hielt. Die beiden letzten Substanzen wurden erst mit Wasser angerieben und dann mit einem Pinsel möglichst gleichmässig aufgetragen, worauf der Apparat so lange erwärmt wurde, bis die Substanzen vollständig trocken waren. Der Russ zeigte die Eigenthümlichkeit, dass er selbst bei niedrigen Temperaturen allmählich, bei höheren aber so schnell verschwand, dass im letzten Fall der Werth der Resultate dadurch fraglich wurde. Ich beschränke mich deshalb darauf, für Russ nur zwei solche Reihen anzugeben, in denen die Temperatur der strahlenden Fläche 200°C. nicht übersteigt, und bemerke noch, dass ich den Ueberzug bei jedem Versuch erneuerte. Für die Versuche bei den höchsten Temperaturen war auch Zinkweiss nicht mehr brauchbar, indem es sich dann gelb färbte; dagegen bewahrte das Eisenoxyd stets das gleiche Aussehen.

Es kam nun darauf an, zu ermitteln, inwieweit die mit S bezeichnete Grösse der Strahlung der Fläche proportional gesetzt werden kann. Ich schlug hierzu folgendes Verfahren ein. Indem ich die Oeffnung des Schirmes Sr_1 bei derselben Temperatur des Elements variirte, bewirkte ich, dass die Säule von verschiedenen grossen Flächenstücken bestrahlt wurde, und dass infolge dessen auch die Intensitäten S der Säule sich veränderten. Die benutzten vier Oeffnungen waren rechteckig und hatten die Grössen:

	O_I	O_{II}	O_{III}	O_{IV}
Höhe in mm	22	18	14	10
Breite " "	32	26	20	14

Es war allerdings nicht möglich, die Temperatur der Strahlungsfläche so lange ganz constant zu erhalten wie eine derartige Beobachtung, welche aus vier einzelnen zusammengesetzt war, dauerte. Ergab sich für O_I die Temperatur t_1 der strahlenden Fläche und die Intensität $S_{I,1}$ der Thermosäule — wobei durch den ersten Index die entsprechende Oeffnung und durch den zweiten die Temperatur angedeutet wird — und ebenso für O_{II} t_2 und $S_{II,2}$ u. s. w., so werden durch Interpolation die Werthe $S_{II,2}$, $S_{III,3}$ und $S_{IV,4}$ auf die Werthe $S_{II,1}$ und $S_{IV,1}$ reducirt. Es konnte dies mit um so grösserer Genauigkeit geschehen, als die Differenzen zwischen t_1 , t_2 , t_3 und t_4 immer nur klein waren. Derartige Beobachtungen wurden dann bei verschiedenen Temperaturen angestellt und nun die Quotienten S_I/S_{II} , S_I/S_{III} und S_I/S_{IV} gebildet. Bleiben diese andauernd constant, so kann man hieraus mit grosser Wahrscheinlichkeit den Schluss ziehen, dass S überhaupt den zugestrahnten Wärmemengen proportional ist. Bei diesen Versuchen war die Strahlungsfläche mit Eisenoxyd bedeckt. Die folgende Tabelle enthält die Resultate einer solchen Versuchsreihe, t_0 bedeutet die Temperatur der Umgebung.

Tabelle 2. $t_0 = 19,3^\circ \text{C.}$

t in $^\circ\text{C.}$	S_I	S_{II}	S_{III}	S_{IV}	S_I/S_{II}	S_I/S_{III}	S_I/S_{IV}
54,1	19,60	17,35	13,36	9,61	1,130	1,467	2,039
75,8	35,80	31,79	23,82	17,05	1,126	1,503	2,099
97,2	53,85	48,73	36,99	26,15	1,105	1,456	2,051
109,4	65,70	59,71	44,99	32,23	1,100	1,460	2,039
131,7	93,20	83,03	62,82	44,79	1,123	1,487	2,086
150,4	117,15	105,70	80,30	55,90	1,108	1,455	2,091
178,3	166,90	150,20	110,51	80,72	1,111	1,510	2,068
193,3	194,70	174,74	130,18	92,73	1,114	1,495	2,099
208,4	237,25	213,45	157,61	111,74	1,115	1,505	2,123

Hiernach wird man die Quotienten als constant ansehen können.

Dabei ist zu berücksichtigen, dass durch die nothwendige Reduction der Werthe, sowie durch den Umstand, dass die Quotienten aus den Werthen zweier verschiedener Reihen berechnet sind, bei jedem einzelnen Endresultat mehrere Beobachtungsfehler zusammenwirken können. Analoge Resultate erhielt ich bei Verwendung zweier kreisförmiger Oeffnungen. Im Folgenden werde ich deshalb *S* kurz als Strahlung bezeichnen. Die gesetzmässige Beziehung zwischen diesen Quotienten und den verschiedenen Oeffnungen des Schirmes lässt sich hieraus infolge der benutzten Versuchsanordnung nicht ermitteln.

Es schien mir ferner wichtig zu sein, den Einfluss etwaiger Luftströmungen auf die Temperatur der Wärmequelle und auf die Strahlung zu prüfen. Ich liess zu dem Zweck die strahlende Fläche durch einen Luftstrom, welcher von einem Gebläse ausging, bestreichen. Dadurch wurde freilich, je nach der Stärke des Luftstroms, die Temperatur jener Fläche mehr oder minder erniedrigt, in demselben Maasse nahm jedoch auch die Strahlung ab. Es kann diese Empfindlichkeit des Apparats deshalb nur als ein Vorzug angesehen werden. Benutzt man z. B. für diesen Versuch einen Leslie'schen Würfel, so wird gleichfalls die Temperatur der strahlenden Fläche und die Strahlung erniedrigt, ohne dass das in der Flüssigkeit im Inneren des Würfels befindliche Thermometer so schnell die Temperaturveränderung anzugeben vermöchte. Nichtsdestoweniger sind äussere Luftströmungen nach Möglichkeit vermieden worden. Die Strömungen aber, welche lediglich durch die Erwärmung des Apparats entstehen, dürften nach dem Gesagten keinen Einfluss auf die Resultate ausüben.

Um endlich zu untersuchen, ob das Thermoelement durch den Kupferwürfel gleichmässig erwärmt wurde, veränderte ich in verschiedenen Beobachtungsreihen die Stellung des Brenners unter dem Würfel. Auch vergrösserte ich theils die Flamme nur allmählich, theils machte ich sie beim Beginn des Versuchs gleich so gross wie möglich; und in analoger Weise liess ich den erwärmten Würfel sich bald langsam abkühlen durch Verkleinerung der Flamme, bald möglichst schnell durch Fortnahme des Brenners. In allen diesen

Fällen ergaben sich nicht wesentlich voneinander abweichende Resultate, nur dass natürlich bei den schnellen Temperaturveränderungen die Beobachtungsfehler beträchtlich grösser waren. Hierdurch wird es sehr wahrscheinlich, dass bei dem guten Wärmeleitungsvermögen des Kupfers die Erwärmung der strahlenden Fläche gleichmässig erfolgte und dass die aus der Intensität des Thermostroms berechnete Temperatur in Wirklichkeit die mittlere Temperatur der Strahlungsfläche war. Hinsichtlich des zweiten Apparats habe ich bereits gesagt, dass ich mich beim Beginn des Glühens durch den Augenschein von der Gleichmässigkeit der Erwärmung überzeugen konnte; es ist aber anzunehmen, dass dasselbe Verhalten auch bei den niedrigeren Temperaturen stattfand.

Die nach dieser Methode gewonnenen Resultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Es bedeutet in denselben:

t_1 die Temperatur der strahlenden Fläche in $^{\circ}\text{C}$.

t_0 die Temperatur der bestrahlten Fläche an der Rückseite in $^{\circ}\text{C}$.

T_1 und T_0 die entsprechenden absoluten Temperaturen,

$t = t_1 - t_0 = T_1 - T_0$,

S die directe Strahlung in relativem Maass,

$k_1 = S / (T_1^4 - T_0^4)$: die Constante des Stefan'schen Strahlungsgesetzes,

$k_2 = S / (T_1 e^{aT_1} - T_0 e^{aT_0})$: die Constante des Weber'schen Strahlungsgesetzes, $a = 0,0043$,

$z = \log S - \log t - at$,

$\Delta = z - z_1$,

z_1 und a sind für jede Reihe mit Hülfe der Methode der kleinsten Quadrate berechnet.

Die als Scalentheile beobachteten Zahlen für S , S_1 und S_2 sind in den Tabellen mit 10 multiplicirt.

Durch die Bezeichnungen Russ, Zinkweiss, Eisenoxyd wird angedeutet, dass für die betreffenden Versuchsreihen die strahlende Fläche mit den genannten Substanzen überzogen war.

Beobachtungen bei directer Bestrahlung der
Thermosäule durch die strahlende Fläche.

1) Versuche mit dem ersten Apparat.

Tabelle 3.

Russ.

$$1) \ t_0 = 17,45^{\circ}, \quad \alpha = 0,002\ 239\ 6, \quad \alpha_1 = 0,69362.$$

t	S	$k_1 \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10$	α	Δ
7,9	41	5,11	6,50	0,700	+0,008
20,9	113	4,94	6,44	0,685	-0,009
35,0	208	5,07	6,79	0,696	+0,002
59,6	401	5,08	7,11	0,695	+0,001
77,9	573	5,07	7,32	0,692	-0,002
103,4	869	5,12	7,69	0,692	-0,002
128,2	1223	5,18	8,05	0,693	-0,001
142,1	1467	5,26	8,30	0,695	+0,001
158,8	1775	5,28	8,51	0,693	-0,001
174,4	2121	5,36	8,80	0,695	+0,001

Russ.

$$2) \ t_0 = 17,15^{\circ}, \quad \alpha = 0,002\ 334\ 9, \quad \alpha_1 = 0,67028.$$

t	S	$k_1 \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10$	α	Δ
16,4	84	4,95	6,22	0,673	+0,003
36,4	204	4,76	6,37	0,664	-0,006
44,2	269	4,96	6,73	0,680	+0,010
61,7	400	4,86	6,80	0,668	-0,002
85,8	633	4,91	7,15	0,668	-0,002
103,7	849	4,99	7,48	0,671	+0,001
108,2	905	5,00	7,53	0,669	-0,001
125,2	1135	5,01	7,73	0,665	-0,005
151,2	1610	5,22	8,31	0,674	+0,004
182,3	2280	5,34	8,77	0,671	+0,001

Zinkweiss.

$$3) \ t_0 = 14,7^{\circ}, \quad \alpha = 0,001\ 913\ 6, \quad \alpha_1 = 0,61067.$$

t	S	$k_1 \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10$	α	Δ
16,0	73	4,38	5,73	0,626	+0,015
40,6	193	4,05	5,42	0,599	-0,012
63,9	344	4,08	5,70	0,608	-0,003
84,6	498	4,03	5,83	0,608	-0,003
96,7	597	3,98	5,88	0,606	-0,005
125,5	897	4,02	6,18	0,614	+0,003
134,0	984	3,97	6,18	0,610	-0,001
163,2	1367	3,96	6,38	0,611	-0,000
177,4	1585	3,97	6,49	0,612	+0,001
194,0	1875	3,99	6,62	0,614	+0,003

Zinkweiss.

$$4) t_0 = 14,55^0, \quad \alpha = 0,002\,010\,4, \quad \alpha_1 = 0,59670.$$

t	S	$k_1 \cdot 10^8$	$k_2 \cdot 10$	z	Δ
16,1	66	3,96	5,06	0,580	-0,017
41,0	200	4,16	5,57	0,606	+0,009
77,7	449	4,09	5,87	0,605	+0,008
103,4	667	4,04	6,01	0,602	+0,005
120,8	834	3,98	6,08	0,588	-0,009
149,7	1182	3,98	6,30	0,596	-0,001
175,5	1560	3,99	6,46	0,596	-0,001
188,7	1780	3,99	6,59	0,595	-0,002
195,5	1890	3,97	6,60	0,592	-0,005

Zinkweiss.

$$5) t_0 = 20,1^0, \quad \alpha = 0,002\,1140, \quad \alpha_1 = 0,58815.$$

t	S	$k_1 \cdot 10^8$	$k_2 \cdot 10$	z	Δ
24,6	107	3,81	5,05	0,586	-0,002
51,2	257	3,85	5,36	0,592	+0,004
89,8	535	3,79	5,61	0,585	-0,003
120,1	837	3,84	5,94	0,589	+0,001
152,5	1221	3,81	6,12	0,581	-0,007
181,4	1648	3,80	6,30	0,575	-0,013
210,0	2216	3,91	6,63	0,579	-0,009
249,2	3221	4,07	7,03	0,584	-0,004
265,4	3746	4,17	7,25	0,589	+0,001

Zinkweiss.

$$6) t_0 = 20,1^0, \quad \alpha = 0,002\,0328, \quad \alpha_1 = 0,59555.$$

t	S	$k_1 \cdot 10^8$	$k_2 \cdot 10$	z	Δ
28,4	120	3,94	5,33	0,604	+0,008
54,5	278	3,76	5,39	0,597	+0,001
86,0	509	3,83	5,65	0,597	+0,001
126,9	891	3,75	5,85	0,588	-0,008
170,7	1476	3,80	6,22	0,590	-0,006
195,6	1894	3,81	6,39	0,588	-0,008
215,5	2283	3,84	6,53	0,586	-0,010
238,1	2876	3,98	6,88	0,598	+0,002
253,7	3370	4,11	7,11	0,598	+0,002
262,8	3640	4,14	7,20	0,608	+0,012

Eisenoxyd.

7) $t_0 = 18,5^0$, $\alpha = 0,0020830$, $\alpha_1 = 0,61201$.

t	S	$k_1 \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10$	α	Δ
7,9	33	4,05	5,16	0,604	-0,008
25,4	118	3,94	5,44	0,614	+0,002
54,4	293	4,13	5,75	0,618	+0,006
77,0	459	4,09	5,85	0,615	+0,003
96,5	629	4,07	6,09	0,613	+0,001
118,7	861	4,08	6,27	0,613	+0,001
132,7	1019	4,05	6,34	0,609	-0,003
161,8	1427	4,08	6,60	0,609	-0,003
170,9	1591	4,13	6,75	0,613	+0,001
184,8	1837	4,15	6,88	0,613	+0,001

Eisenoxyd.

8) $t_0 = 19,4^0$, $\alpha = 0,0021461$, $\alpha_1 = 0,61053$.

t	S	$k_1 \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10$	α	Δ
12,2	52	3,97	5,12	0,609	-0,002
37,8	190	4,15	5,63	0,620	+0,009
56,7	312	4,14	5,79	0,620	+0,009
66,7	379	4,06	5,79	0,611	+0,000
87,4	547	4,05	5,97	0,609	-0,002
105,1	714	4,05	6,12	0,607	-0,004
142,1	1158	4,08	6,48	0,606	-0,005
162,4	1473	4,15	6,75	0,609	-0,002
179,7	1796	4,24	6,99	0,611	+0,000

2) Versuche mit dem zweiten Apparat.

Tabelle 4.

Eisenoxyd.

1) $t_0 = 12,65^0$, $\alpha = 0,0020084$, $\alpha_1 = 0,54901$.

t	S	$k_1 \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10$	α	Δ
52,4	233	3,64	4,95	0,543	-0,006
110,2	652	3,65	5,46	0,551	+0,002
176,9	1429	3,65	5,94	0,552	+0,003
233,6	2450	3,71	6,33	0,551	+0,002
291,2	4017	3,86	6,79	0,555	+0,006
345,4	6002	3,95	7,02	0,546	-0,003
412,7	9722	4,21	7,43	0,543	-0,006
434,6	11519	4,39	7,69	0,550	+0,001
443,5	11867	4,40	7,70	0,549	$\pm 0,000$

Eisenoxyd.

$$2) \quad t_0 = 14,45^{\circ}, \quad \alpha = 0,002\,003\,9, \quad \alpha_1 = 0,53402.$$

t	S	$k_1 \cdot 10^8$	$k_2 \cdot 10$	α	Δ
55,9	254	3,59	4,95	0,545	+0,011
104,2	565	3,38	5,04	0,525	-0,009
170,9	1273	3,41	5,54	0,530	-0,004
225,0	2171	3,49	5,94	0,534	$\pm 0,000$
262,2	3012	3,57	6,21	0,535	+0,001
298,7	4072	3,66	6,46	0,536	+0,002
324,3	4912	3,69	6,55	0,530	-0,004
344,9	5802	3,79	6,74	0,534	+0,000
391,4	8039	3,91	6,94	0,527	+0,007
445,5	12115	4,30	7,50	0,542	-0,008

Eisenoxyd.

$$3) \quad t_0 = 14,4^{\circ}, \quad \alpha = 0,002\,094\,0, \quad \alpha_1 = 0,52198.$$

t	S	$k_1 \cdot 10^8$	$k_2 \cdot 10$	α	Δ
26,6	99	3,42	4,45	0,515	-0,007
80,1	404	3,55	5,08	0,535	+0,013
140,4	911	3,42	5,35	0,518	-0,004
187,7	1539	3,45	5,77	0,521	-0,001
218,2	2077	3,55	6,01	0,522	-0,000
253,1	2861	3,64	6,31	0,523	+0,001
287,3	3816	3,73	6,56	0,521	-0,001
333,9	5516	3,88	6,90	0,519	-0,003
364,1	6967	4,02	7,15	0,519	-0,003
383,7	8130	4,15	7,37	0,522	+0,000
437,9	12124	4,49	7,87	0,525	+0,003

Während die nach dem Weber'schen Gesetz berechneten Strahlungsconstanten mit zunehmender Temperatur recht beträchtlich wachsen und auch die Stefan'schen Constanten etwas grösser werden, sind die nach der Gleichung $\log S - \log t = \alpha + \alpha t$ berechneten Werthe für α in den einzelnen Reihen untereinander derartig constant, dass man die kleinen Abweichungen auf Beobachtungsfehler zurückführen kann. Es kann nicht befremden, dass diese Abweichungen gerade bei den niedrigen Temperaturen am grössten sind, da die bei den kleinen Ausschlägen des Galvanometers ebenso grossen wahrscheinlichen Fehler in der Bestimmung der Scalentheile, wie bei den grösseren Ausschlägen, dort einen viel bedeutenderen Einfluss auf die Resultate haben, wie in letzterem Falle. Die Differenzen $\alpha - \alpha_1$ wechseln fast durchgängig mehrfach in jeder Reihe das Vorzeichen, die beob-

achteten und berechneten Werthe weichen also nicht einseitig voneinander ab. Die Constanz der aus den verschiedenen Reihen für α gefundenen Werthe untereinander kann man als befriedigend ansehen. Nur die Werthe für die beiden ersten Reihen, wo die strahlende Fläche berusst war, sind etwas grösser. Sehen wir von jenen beiden Werthen ab, weil sich auch sonst störende Einflüsse bei diesen Versuchen geltend machten (vgl. p. 541), so ergeben die anderen den Mittelwerth $\alpha = 0,0020451$; in der Formel $S = kte^{at}$ würde dann $a = 0,0047090$ sein.

Die Werthe für α sind in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Melloni, Knoblauch und anderen Physikern am grössten, wenn die strahlende Fläche berusst ist, und für Zinkweiss am kleinsten; für Eisenoxyd liegen die Werthe in der Mitte. Dasselbe Verhältniss zwischen den Constanten zeigte auch der zweite Apparat, wovon ich mich durch einen besonderen Versuch überzeugte. Ich habe aber in diesem Fall nur Versuchsreihen angegeben, bei welchen die Strahlungsfläche mit Eisenoxyd bedeckt war (vgl. p. 541).

Ich prüfte nun die Formel:

$$\lg S - \lg t = x + at$$

an den Beobachtungen mehrerer Physiker. Eine von Rossetti¹⁾ angegebene Versuchsreihe lieferte für α den Werth 0,0020350 und $x = 0,46721$. Berechnete ich hiermit die Strahlungswerthe, so stimmten dieselben mit den beobachteten mindestens ebenso gut überein, wie die, welche Rossetti nach seiner aus dieser Reihe abgeleiteten Formel berechnet hat.

Recht gut stimmen mit der Formel auch die Reihen von Bottomley²⁾ überein. Ich benutzte zu dieser Prüfung die Reihe, für welche Bottomley zur Vergleichung mit den Schleiermacher'schen Resultaten numerische Werthe angegeben hat. Bei der Berechnung der Constanten schloss ich den letzten Werth für S , welcher eine verhältnissmässig kleine Constante liefert, aus.

1) Rossetti, Ann. de chim. et de phys. (15) 17. p. 185. 1879.

2) Bottomley, Phil. Trans. Lond. 178. (A) p. 443 u. 444. 1887.

Tabelle 5.

$$t_0 = 15^0, \quad \alpha = 0,0020588, \quad \alpha_1 + 5 = 0,22698.$$

t	$S \cdot 10^5$	$k_1 \cdot 10^{13}$	$k_2 \cdot 10^6$	$\alpha + 5$	J
267	1867	1,7090	3,1998	0,222	-0,005
410	4925	2,0797	3,7746	0,236	+0,009
598	16890	2,7412	4,3213	0,220	-0,007
729	39180	3,6862	4,9091	0,230	+0,003
791	51630	3,8285	4,6544	0,186	-0,041

Aus den Reihen, welche Schleiermacher angibt, erhielt ich dagegen nicht unerheblich kleinere Werthe für α . Bezeichnet S_b die Strahlung bei einer bestimmten Temperatur nach Bottomley und S_s die entsprechende Grösse — gleichfalls auf absolutes Maass bezogen — nach Schleiermacher, so steigt demnach der Quotient S_b/S_s mit wachsendem t . Bottomley¹⁾ sucht den Unterschied zwischen seinen und Schleiermacher's Strahlungswerthen hauptsächlich durch die mehrfachen Reflexionen zu erklären, welche bei der Schleiermacher'schen Versuchsanordnung die vom Platindraht ausgesandten Wärmestrahlen an der Glashülle und dann wieder am Draht selbst erfahren, während bei ihm die Reflexion durch eine innen geschwärzte Kupferhülle zum grössten Theil vermieden war.

Diese Erklärung musste fraglich erscheinen, wenn man den Deductionen Christiansen's²⁾ folgt, durch welche derselbe auf Grund des Stefan'schen Gesetzes zu einer Formel für die von einem Körper auf eine ihn ganz umgebende Hülle ausgestrahlte Wärmemenge gelangt bei Berücksichtigung aller Reflexionen an der Hülle und am Körper. Weber combinirt mit dieser Formel sein eigenes Gesetz. Dabei ist zu bemerken, dass Christiansen, nachdem er bei der Ableitung seiner Formel folgende Gleichung für die Gesamtstrahlung eines Flächenelements dF aufgestellt hat:

$$dS = \pi dF \int_0^\infty h d\lambda, \quad h = q(\lambda, T),$$

die nicht allgemein gültige Annahme macht,³⁾ dass $h = T^4 f(\lambda)$

1) Bottomley, l. c. p. 444.

2) Christiansen, Wied. Ann. 19. p. 267. 1883.

3) cfr. Schleiermacher, Wied. Ann. 26. p. 307. 1885.

ist; allgemein müsste dann $\varphi(\lambda, T) = f_1(\lambda)f_2(T)$ sein. Eine solche Zerlegung kann z. B. nicht vorgenommen werden, wenn man nach Weber setzt:

$$h = \frac{c}{\lambda^2} \cdot e^{\frac{aT}{b^2 T^2 \lambda^2}}$$

Die Möglichkeit, dass die niedrigen Schleiermacher'schen Strahlungswerthe durch die Reflexionen bedingt sind, ist demnach offen.

Wenn zwei sonst gleich beschaffene und auf die gleiche Temperatur gehaltene Flächen zweier verschiedenen festen Körper mit verschiedenem Emissions- und Absorptionsvermögen nach einander in dasselbe Medium gebracht werden bei einer bestimmten Temperatur des letzteren, so strahlen dieselben — wie experimentell festgestellt ist — verschiedene Wärmemengen in der Zeiteinheit aus. Den Einfluss des Mediums wird man wohl in beiden Fällen als gleich ansehen können. Die Ausstrahlung der einen Fläche sei in ihrer Beziehung zu der absoluten Temperatur $= k_1 f(T) - K$, diejenige der anderen $= k_2 f(T) - K$, wenn K den Einfluss des Mediums bezeichnet. Es ist dann k_1 von k_2 verschieden. Nun mögen sich beide Flächen gleichzeitig im Medium befinden und so orientirt sein, dass alle senkrecht von der einen ausgehenden Strahlen die andere ebenfalls senkrecht treffen. Die Temperatur der einen Fläche sei in diesem Fall gleich derjenigen des Mediums, diejenige der anderen aber höher. Es würde dann die Annahme am nächsten liegen, dass der Strahlungseffect, welcher sich unter diesen Bedingungen ergibt, durch die Gleichung ausgedrückt werde:

$$S = \text{const.} \{k_1 \cdot f(T_1) - k_2 \cdot f(T_0)\}.$$

So setzt Schneebeli¹⁾ unter Benutzung des Stefan'schen Gesetzes:

$$S = A T_1^4 - B T_0^4.$$

Die nothwendige Bedingung, dass für $T_1 = T_0$ Gleichgewicht der Wärme stattfindet und $S=0$ wird, wäre aber durch eine solche Gleichung nicht erfüllt. Man muss also annehmen, dass, wenn nicht zwei vollkommen schwarze Flächen

1) Schneebeli, Wied. Ann. 22. p. 433. 1884.

sich gegenseitig bestrahlen, dann die absolute Ausstrahlung der einen Fläche diejenige der anderen modificirt und umgekehrt. Dronke¹⁾ setzt in seiner Einleitung in die analytische Theorie der Wärmeverbreitung eine derartige Wechselbeziehung voraus. Aus zwei Grundformeln, welche er aufstellt, ergibt sich für S die Gleichung:

$$(1) \quad S = c \cdot \{E_1(T_1) A_0(T_0) - E_0(T_0) A_1(T_1)\}.$$

Hierin ist c eine Constante, $E_1(T_1)$ ist das Emissionsvermögen der strahlenden Fläche bezogen auf alle Wellenlängen, $E_0(T_0)$ dasjenige der bestrahlten; $A_1(T_1)$ und $A_0(T_0)$ sind die entsprechenden Absorptionsvermögen.

Da für $T_1 = T_0$ in Gl. (1) $S = 0$ wird, so folgt, dass:

$$(2) \quad \frac{E_1(T_0)}{A_1(T_0)} = \frac{E_0(T_0)}{A_0(T_0)}.$$

Es ist ferner:

$$(3) \quad \frac{E(T)}{A(T)} = \text{const. } J(T),$$

wo J die Kirchhoff'sche Function ist²⁾, welche eine einfache Form haben soll.

Nimmt man für die Emission das Weber'sche Strahlungsgesetz für gültig an, so hätte man zu setzen:

$$E_1(T_1) = \varepsilon_1 T_1 e^{a T_1}, \quad E_0(T_0) = \varepsilon_0 T_0 e^{a T_0}.$$

Dann ist:

$$S = c \{ \varepsilon_1 T_1 e^{a T_1} A_0(T_0) - \varepsilon_0 T_0 e^{a T_0} A_1(T_1) \}.$$

Ich will noch erwähnen, dass diese Gleichung mit der Formel $S = k t e^{a t}$ übereinstimmen würde, wenn man setzen dürfte:

$$A_1(T_1) = \alpha_1 e^{a T_1}, \quad A_0(T_0) = \alpha_0 e^{a T_0}.$$

Es wäre dann, wenn ich $\varepsilon_1 / \alpha_1 = \varepsilon_0 / \alpha_0 = A$ setze:

$$\begin{aligned} S &= c \{ \alpha_1 A T_1 e^{a T_1} \alpha_0 e^{a T_0} - \alpha_0 A T_0 e^{a T_0} \alpha_1 e^{a T_1} \} \\ &= c \cdot A \cdot \alpha_1 \alpha_0 e^{a T_0} e^{a T_1} (T_1 - T_0). \end{aligned}$$

Da $T_1 - T_0 = t$ oder $T_1 = t + T_0$, so ist schliesslich:

$$S = [c \cdot A \alpha_1 \alpha_0 e^{2a T_0}] t e^{a t}.$$

II. Neben den eigentlichen Versuchen zur Ermittlung des Strahlungsgesetzes habe ich noch eine Reihe anderer

1) Dronke, Einl. in d. an. Theor. d. Wärmeverbr. p. 2. 1882.

2) Kirchhoff, Pogg. Ann. 109. p. 275. 1860.

Versuche angestellt, welche den Zweck hatten, die Absorption der Wärmestrahlen beim Durchgang durch zwei verschieden dicke Glimmerplatten in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen.

Ueber dies Problem liegen im allgemeinen nur wenig Untersuchungen vor. Speciell haben Melloni und später Knoblauch bei Anwendung von Glimmerplatten ganz entgegengesetzte Resultate gefunden. Melloni¹⁾ liess ein mit siedendem Wasser gefülltes Metallgefäss sich bis auf -18°C . abkühlen. Er fand so, dass der Procentsatz der durch eine Glimmerplatte durchgelassenen Wärmemenge im Vergleich zu der direct ausgestrahlten allmählich zurückging von 32,15 Proc. bei 100°C . bis auf 15,41 Proc. bei -18°C . Knoblauch²⁾ dagegen zieht aus seinen Experimenten den Schluss, dass die Temperatur einer und derselben Wärmequelle innerhalb des Temperaturintervalls ca. 30°C . bis 100°C . auf den Durchgang der von ihr ausgestrahlten Wärme durch diathermane Substanzen nicht den mindesten Einfluss hat, was besonders mit weissem und grünem Glimmer angestellte Versuche bestätigen. Als Endresultat aus diesen Versuchen gibt Knoblauch³⁾ an, dass der Durchgang der strahlenden Wärme durch diathermane Körper nicht, wie es nach früheren Versuchen schien, in directem Zusammenhang mit der Temperatur ihrer Quelle steht, sondern nur von der Beschaffenheit der diathermanen Substanz abhängt, welche von gewissen Wärmestrahlen in höherem Grade wie von anderen durchdrungen wird, diese mögen bei niederer oder höherer Temperatur entstanden sein.

Die von mir benutzte Beobachtungsmethode gestattete eine verhältnissmässig leichte Ausführung der in Frage stehenden Versuche. Zwischen dem ersten Schirm Sr_1 und der Klappe des Kastens wurde ein zweiter Schirm Sr_2 aufgestellt, welcher eine rechteckige Oeffnung von 37 mm Breite und 25 mm Höhe hatte. Vor diese Oeffnung wurden bei den betreffenden Versuchen die Glimmerplatten gestellt, wo-

1) Melloni, Pogg. Ann. 38. p. 1 (cf. p. 20–22). 1836.

2) Knoblauch, Pogg. Ann. 70. p. 205. 1847.

3) Knoblauch, l. c. p. 226.

bei ich darauf Acht gab, dass dieselben immer mit der gleichen Stelle vor die Oeffnung kamen. Von den beiden benutzten Platten war die eine (Pl. I) 0,126 mm und die andere (Pl. II) 0,021 mm dick. Um die directe Strahlung S mit derjenigen S_1 vergleichen zu können, welche sich bei Einschaltung einer Glimmerplatte ergibt, wurde möglichst schnell hinter einander S_1 und S ermittelt. Hatte sich in der kurzen zwischen beiden Beobachtungen liegenden Zeit die Temperatur der strahlenden Fläche etwas verändert, sodass dem S_1 die Temperatur t und dem S die Temperatur $t \pm \delta$ entspricht, so wurde der Werth für die directe Strahlung durch Interpolation auf denjenigen reducirt, welcher sich bei der Temperatur t ergeben hätte. In den folgenden Tabellen beziehen sich demnach durchgängig die für S und S_1 angegebenen Werthe auf dieselbe Temperatur.

Es bedeutet in dieser Tabelle:

t die Temperaturdifferenz,

S „ directe Strahlung,

S_1 „ Strahlung nach Einschaltung der Glimmerplatte I,

S_2 „ „ „ „ „ II,

$P_1 = 100 \cdot S_1 / S$,

$P_2 = 100 \cdot S_2 / S$.

Tabelle 6.

1) Glimmerplatte I.

Russ.				Zinkweiss.			
1) $t_0 = 17,25^0$.				2) $t_0 = 14,75^0$.			
t	S_1	S	P_1	t	S_1	S	P_1
29,6	52	160,3	32,5	25,8	35	121,8	28,7
42,3	85	254,0	33,3	49,6	78	245,3	31,8
57,1	132	361,1	36,6	66,9	118	364,6	32,4
76,8	205	540,3	37,9	86,7	177	515,1	34,4
90,2	269	686,3	39,2	108,6	261	706,6	36,9
108,1	377	902,4	41,8	147,3	452	1159,0	39,0
120,0	453	1058,6	42,8	157,5	510	1284,2	39,7
145,2	650	1497,0	43,4	171,6	610	1400,0	40,9
170,8	960	2008,1	47,8	189,8	756	1792,0	42,2
				195,1	813	1895,7	42,9

Zinkweiss.

3) $t_0 = 20,2^{\circ}$.

t	S_1	S	P_1
30,9	34	138,6	24,5
54,2	80	276,1	29,0
91,5	190	549,7	34,6
125,6	324	897,7	36,1
156,0	489	1270,5	38,5
191,4	770	1826,5	42,2
225,9	1156	2574,4	44,9
254,4	1613	3372,5	47,8
267,7	1838	3822,7	48,1

Eisenoxyd.

5) $t_0 = 12,9^{\circ}$.

t	S_1	S	P_1
51,9	74	230,2	32,1
112,9	247	676,8	36,5
175,0	577	1400,5	41,2
242,8	1222	2657,2	46,0
293,6	2112	4095,0	51,6
344,3	3412	5954,8	57,3
414,6	5895	9849,5	59,9
443,4	7160	11504,0	62,1

Eisenoxyd

4) $t_0 = 18,4^{\circ}$.

t	S_1	S	P_1
9,3	13	42,2	30,8
30,9	49	152,9	32,0
42,2	75	223,2	33,4
66,5	138	388,6	35,4
87,5	213	549,1	37,7
100,3	250	662,6	37,7
119,6	349	870,0	40,1
140,5	466	1128,0	41,3
176,0	745	1660,2	44,8
190,4	882	1921,8	45,9

Eisenoxyd.

6) $t_0 = 14,55^{\circ}$.

t	S_1	S	P_1
56,9	82	259,7	31,6
104,7	197	469,0	34,6
169,5	493	1255,1	39,3
226,2	972	2192,7	44,3
260,9	1423	2980,4	47,7
298,1	2075	4050,6	51,2
325,4	2601	4955,7	52,5
348,5	3412	5955,9	57,3
392,8	4712	8107,2	58,1
445,6	7071	12119,0	58,3

2) Glimmerplatte II.

Russ.

7) $t_0 = 17,35^{\circ}$.

t	S_2	S	P_2
16,0	12	86,9	13,8
26,6	21	148,0	14,2
39,5	35	239,9	14,6
65,5	73	454,8	16,1
92,6	130	734,8	17,7
109,5	181	949,0	19,1
138,8	302	1399,4	21,6
159,4	405	1788,3	22,6
188,4	600	2474,5	24,2

Zinkweiss.

8) $t_0 = 14,5^{\circ}$.

t	S_2	S	P_2
12,8	5	51,7	9,7
35,3	18	168,0	10,7
65,3	48	356,0	13,4
91,8	82	561,6	14,6
113,7	118	744,5	15,8
136,3	165	1010,9	16,3
160,1	235	1325,9	17,7
181,6	310	1656,8	18,7
199,9	395	1972,3	20,0

Zinkweiss.

9) $t_0 = 20,3^{\circ}$.

t	S_2	S	P_2
58,3	34	302,7	11,2
91,7	69	556,7	12,4
123,3	133	906,9	14,7
176,7	258	1570,6	16,4
200,4	355	1983,6	17,9
217,5	447	2321,5	19,3
242,0	660	2977,0	22,2
257,7	826	3409,9	24,2
261,7	889	3616,6	24,9

Eisenoxyd.

10) $t_0 = 18,6^{\circ}$.

t	S_2	S	P_2
21,1	10	96,1	10,9
47,0	31	244,3	12,7
71,0	63	411,2	15,3
86,9	87	540,1	16,1
106,8	124	731,7	16,9
127,4	179	953,2	18,7
150,8	246	1263,2	19,5
169,4	328	1565,2	21,0
180,4	383	1756,8	21,8
195,7	471	2050,8	23,0

Eisenoxyd.

11) $t_0 = 14,4^{\circ}$.

t	S_2	S	P_2	t	S_2	S	P_2
24,3	8	89,4	8,9	288,5	947	3852,6	24,6
76,5	43	379,7	11,3	331,4	1511	5411,2	27,9
146,7	125	981,2	12,7	362,8	2079	6883,1	30,2
188,0	267	1547,1	17,3	379,9	2441	7897,5	30,9
222,4	432	2161,5	19,9	437,2	3972	12064,0	32,9
248,2	578	2740,1	21,1				

Die in den Tabellen für S , S_1 und S_2 angegebenen Zahlen sind in Fig. 4 und Fig. 5 als Curven gezeichnet. Die Temperaturdifferenzen bilden die Abscissen, die Strahlungswerte die Ordinaten.

Fig. 4 entspricht den Versuchen mit Apparat 1.

Fig. 5 " " " " " 2.

In Fig. 4 gilt für S , S_1 und S_2 :

die obere Curve für die berusste Strahlungsfläche,

die mittlere Curve für die mit Eisenoxyd bedeckte Strahlungsfläche,

die untere Curve für die mit Zinkweiss bedeckte Strahlungsfläche.

Wie man aus den Reihen der Tab. 6 ersieht, steigt der mit P bezeichnete Procentsatz der durchgehenden Wärmemenge zu derjenigen, welche ohne die Platten der Thermosäule zugestrahlt wird, von Anfang an mit der Temperatur. Dieses Resultat, welches die von mir angewandte Methode

liefert, stimmt mit demjenigen überein, welches von Melloni angegeben ist. Dass Knoblauch durch seine Beobachtungen zu einem anderen Schluss gelangt, habe ich bereits (vergleiche p. 553) gesagt. Anfänglich ist die Zunahme der Werthe für P annähernd der Temperaturdifferenz proportional, bei höheren Temperaturen wächst P langsamer. Dies Verhalten ist von vornherein schon deswegen erklärlich, weil $P = (100 \cdot S_1) / S$ auch bei den höchsten Temperaturen kleiner als 100 bleiben muss. Die dünnere Platte lässt durchschnittlich 20 Proc. mehr Strahlen hindurch wie die dickere.

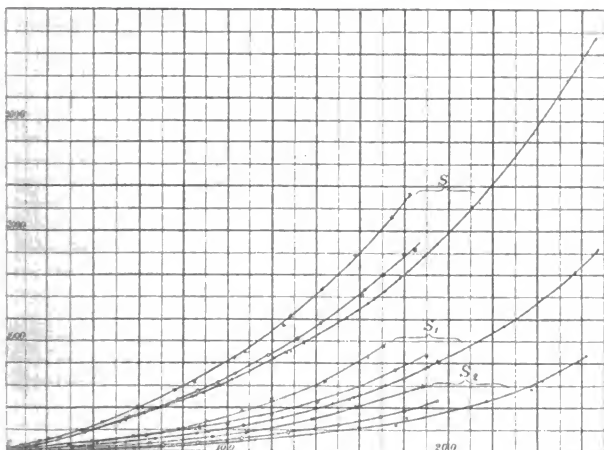


Fig. 4.

In der Abhängigkeit der Werthe P von der Substanz, mit welcher die strahlende Fläche bedeckt war, entsprechen sich beide Platten vollständig. Für die einzelne Platte zeigt P in dieser Beziehung ein ähnliches Verhalten, wie z bei den Strahlungsversuchen ohne Einschaltung von Glimmerplatten. Für die berusste Fläche ist P am grössten, für Zinkweiss am kleinsten, und für Eisenoxyd hat es einen mittleren Werth.

Es mögen noch die Veränderungen erörtert werden, welche die Wärmestrahlen auf dem Wege von der strahlenden Fläche durch eine diathermane Platte zur Thermosäule erleiden.

Von der Wärmemenge S , welche die Vorderfläche der Platte trifft, wird ein gewisser Theil reflectirt, derselbe möge mit βS bezeichnet werden. Für den weiteren Verlauf kommt dann nur die Wärmemenge $(1 - \beta) S$ in Betracht. Hiervon

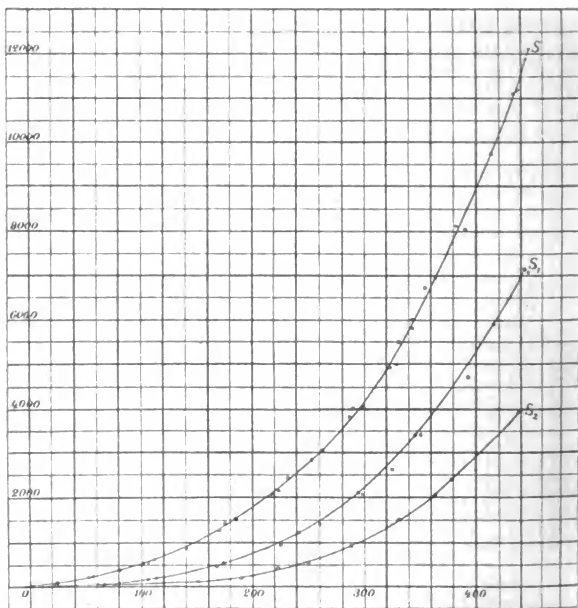


Fig. 5.

absorbirt die Platte einen von ihrer Dicke abhängigen Bruchtheil. Unter der Voraussetzung, dass gleich dicke Schichten gleiche Theile der Wärmemengen, welche bis zu ihnen gelangen, absorbiren, ergibt sich ein einfacher Zusammenhang zwischen Absorption und Dicke.

Es geht dann durch die Platte:

$$S(1 - \beta) e^{-\gamma x_1},$$

wenn x_1 die Dicke der Platte ist und γ eine für die Absorption charakteristische Constante bezeichnet. An der Hinterfläche der Platte findet zum zweiten Male eine Reflexion

In allen Reihen zeigt γ das gleiche Verhalten, dass es mit zunehmender Temperatur kleiner wird. Schneeбели¹⁾, welcher ähnliche Versuche mit Glasplatten angestellt hat, gelangt zu einem entsprechenden Resultat. Er findet unter Benutzung einer 1,75 mm dicken Glasplatte, dass γ bei 100°, 250° und 1000° C. die Werthe hat: 2,4, resp. 1,47 und 0,42.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. A. Oberbeck, dem Director des physikalischen Instituts der Universität Greifswald, zum Schluss meinen Dank auszusprechen für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit und für die vielfachen Rathschläge und Unterstützungen bei der Ausführung derselben.

Greifswald, den 29. März 1890.

1) Schneeбели, Wied. Ann. **22**, p. 430. 1884.

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XL.

*I. Ueber die Potentialdifferenz zwischen zwei
verdünnten Lösungen binärer Electrolyte;
von Max Planck.*

(Im Auszug, mit einer Einleitung in die Theorie der Lösungen, veröffentlicht in den Verhandlungen der physikalischen Gesellschaft zu Berlin, Sitzung vom 18. April 1890. Mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Die von Nernst¹⁾ aufgestellte und dann von mir²⁾ strenger begründete Theorie der Electricitätserregung in verdünnten electrolytischen Lösungen gestattet es, die electrischen Spannungen zu berechnen, welche innerhalb einer Lösung beliebiger Electrolyte auftreten, falls die Concentration eines jeden der gelösten Stoffe sich in beliebig gegebener Weise von Punkt zu Punkt ändert. Aber gerade in dem Fall, welcher für die Anwendung der interessanteste ist: dem der Berührung zweier verschiedener Lösungen, stellt sich dieser Berechnung eine Schwierigkeit entgegen, welche die unmittelbare Anwendung der allgemeinen Formel illusorisch macht. Aus diesem Grunde ist sowohl in den Untersuchungen von Nernst, als auch in den meinigen die Berechnung der Potentialdifferenz beschränkt geblieben auf den speciellen Fall, dass die beiden Lösungen den nämlichen Electrolyten, nur in verschiedener Concentration, enthalten.

In der nachfolgenden Arbeit beabsichtige ich zu zeigen, wie die Berechnung der Potentialdifferenz auch für den all-

1) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chemie **2.** p. 613. 1888; **4.** p. 129. 1889.

2) M. Planck, Wied. Ann. **39.** p. 161. 1890.

gemeinen Fall zweier Lösungen beliebig vieler binärer Electrolyte ausgeführt werden kann.

Wir gehen aus von den allgemeinen Gesetzen, welche die Vorgänge innerhalb einer ungleichmässig concentrirten, bis zur vollständigen Dissociation aller gelösten Stoffe verdünnten Lösung beliebiger Electrolyte regeln und die ich a. a. O. aus den Principien der Electrostatik und der Hydrodynamik abgeleitet habe.

Bezeichnen c' , c'' , ... die räumlichen Concentrationen (Anzahl Ionen in der Volumeneinheit) der positiven Ionen, u' , u'' , ... ihre Beweglichkeiten, d. h. die jeweilige Geschwindigkeit, die ein Ion unter Einwirkung der mechanischen Kraft 1 besitzt, ferner $\bar{c}'$, $\bar{c}''$, ... die Concentrationen der negativen Ionen, v' , v'' , ... ihre Beweglichkeiten, wobei zur Abkürzung:

$$\begin{aligned} u' c' + u'' c'' + \dots &= U, \\ v' \bar{c}' + v'' \bar{c}'' + \dots &= V \end{aligned}$$

gesetzt werden soll;¹⁾ des weiteren φ die electriche Potentialfunction, x die (einzige) Raumcoordinate, t die Zeit, endlich die Constante ϵ die electriche Ladung eines einwerthigen positiven Ions und die Constante R den osmotischen Druck eines die Volumeneinheit einnehmenden Ions, so ist die Bewegung der Ionen (und somit der Electricität) für alle Zeiten eindeutig bestimmt durch die Gleichungen:²⁾

$$(1) \quad c' + c'' + \dots = \bar{c}' + \bar{c}'' + \dots = c,$$

wobei c die „Gesamtconcentration“ der Lösung bedeutet:

$$(2) \quad \frac{\partial c'}{\partial t} = u' R \frac{\partial^2 c'}{\partial x^2} + u' \epsilon \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(c' \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right),$$

u. s. w. für alle positiven Ionen.

$$(3) \quad \frac{\partial \bar{c}'}{\partial t} = v' R \frac{\partial^2 \bar{c}'}{\partial x^2} - v' \epsilon \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(\bar{c}' \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)$$

u. s. w. für alle negativen Ionen.

1) Die hier definirten Grössen U und V unterscheiden sich von den in meiner früheren Arbeit gebrauchten, ebenso benannten Grössen durch den constanten Factor R . Im absoluten C.G.S.-System sind sie hier von der Dimension: $[C^{-3}GSH^{-2}]$. Ueber die Bedeutung des Dimensionszeichens H vgl. l. c. p. 164. Anm.

2) M. Planck, l. c. Gl. (10), (5), (6), (12).

Hierbei ist, wenn wir voraussetzen, dass kein Strom durch die Lösung fliesst:

$$(4) \quad \frac{\partial \varphi}{\partial x} = - \frac{R}{\varepsilon} \cdot \frac{\frac{\partial (U - V)}{\partial x}}{U + V},$$

wie sich auch ergibt, wenn man die Gleichungen (2) addirt, davon die Gleichungen (3) subtrahirt und dann nach x integriert.

Für den Anfangszustand sind die Concentrationen aller Ionen als Functionen von x beliebig festzusetzen, die nur überall der Gleichung (1) genügen müssen. Besondere Grenzbedingungen sind überflüssig, wenn die Lösung ein gehöriges Volumen besitzt.

Da es sich für uns nicht um den Vorgang der Diffusion, sondern nur um die Potentialdifferenz bei gegebenen Concentrationen handelt, so genügt im allgemeinen die Gl. (4), um, über ein endliches Intervall von x integriert, die Potentialdifferenz zwischen irgend zwei Stellen der Lösung zu finden, die sich nur mit der fortschreitenden Diffusion, also verhältnissmässig langsam ändern wird. Jene Gleichung ist aber offenbar nur anwendbar auf eine *stetige* Veränderlichkeit der Concentrationen im Raume, sie lässt also zunächst im Stich, wenn man sie zur Berechnung der Potentialdifferenz zweier verschiedener homogener Lösungen anwenden will, da in diesem Fall die Concentrationen, deren Differentialquotienten nach x überall $= 0$ sind, an der Berührungsfläche Sprünge erleiden. Jedoch kann man statt dessen unmittelbar einen anderen Fall substituiren, in dem die Concentrationen stetig sind, wenn man nur statt einer Grenzfläche eine Grenzschicht von äusserst kleiner, aber endlicher Dicke δ annimmt, welche einen stetigen Uebergang der Werthe aller Concentrationen von der einen Lösung bis zur anderen vermittelt. Dadurch müssen die Differentialquotienten der Concentrationen nach x , die ausserhalb der Grenzschicht $= 0$ sind, innerhalb derselben sehr grosse Werthe annehmen; dasselbe gilt nach der Gleichung (4) auch für den Differentialquotienten von φ nach x .

Hier erwächst nun aber die am Eingang erwähnte Schwierigkeit, dass man je nach der Wahl der Functionen,

welche die Abhängigkeit der Concentrationen von x in der Grenzschrift ausdrücken, verschiedene Werthe der Potentialdifferenz zu beiden Seiten der Grenzschrift erhält, wie man sich leicht durch die Betrachtung der Gleichung (4) überzeugt. In der That ist jeder der unendlich vielen verschiedenen so erhaltenen Werthe für die Potentialdifferenz als von vornherein gleich wahrscheinlich, und daher als in der Natur möglich anzusehen.

Aber man überzeugt sich ebenso leicht aus den Gleichungen (2) und (3), dass ein solcherweise angenommener Zustand sich im allgemeinen mit der Zeit äusserst schnell ändern muss; denn da die Differentialquotienten der Concentrationen c und der Potentialfunction φ nach x in der Grenzschrift sehr grosse Werthe haben, müssen auch die Abgeleiteten nach t sehr gross ausfallen. Es wird sich daher auch die einem solchen Zustand entsprechende Potentialdifferenz zugleich sehr schnell mit ändern und also gar nicht zur electrostatischen Beobachtung kommen können. Ein stabilerer Zustand — und dieser allein ist der electrostatischen Messung zugänglich — wird erst dann erreicht sein, wenn in der Grenzschrift die zeitlichen Differentialquotienten der Concentrationen mindestens endlich sind, also gegen die räumlichen Differentialquotienten verschwinden.

Die letzte Bedingung wollen wir nun auf die obigen Gleichungen, die allgemein für den Verlauf des ganzen Processes gelten, anwenden und daraus denjenigen Zustand der Grenzschrift ableiten, der sich nach verschwindend kurzer Zeit herstellt. Wenn sich dann weiter findet, dass die Potentialdifferenz, welche diesem Zustand entspricht, auch unabhängig ist von der oben willkürlich angenommenen Dicke δ der Grenzschrift, so werden wir diese Potentialdifferenz schlechthin als Potentialdifferenz der beiden Lösungen zu bezeichnen haben; denn diese ist es, welche thatsächlich gemessen wird.

Die besonderen Bedingungen, welche der von uns zu untersuchende stabile Zustand der Grenzschrift zu erfüllen hat, sind offenbar nach den Gleichungen (2) und (3) gegeben durch:

$$\begin{aligned} 0 &= R \frac{\partial^2 c'}{\partial x^2} + \varepsilon \frac{\partial}{\partial x} \left(c' \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right), \\ 0 &= R \frac{\partial^2 \bar{c}'}{\partial x^2} - \varepsilon \frac{\partial}{\partial x} \left(\bar{c}' \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \end{aligned}$$

gültig für das Intervall von $x = 0$ bis $x = \delta$, oder durch Integration nach x :

$$(5) \quad A' = R \frac{\partial c'}{\partial x} + \varepsilon c' \frac{\partial \varphi}{\partial x},$$

$$(6) \quad B' = R \frac{\partial \bar{c}'}{\partial x} - \varepsilon \bar{c}' \frac{\partial \varphi}{\partial x}.$$

Die Integrationsconstanten $A', \dots, B', \dots$ werden im allgemeinen sehr grosse Werthe haben und können noch von t abhängen.

Setzen wir zur Abkürzung:

$$A' + A'' + \dots = A, \quad B' + B'' + \dots = B,$$

so ergibt sich mit Rücksicht auf (1) durch Addition:

$$A = R \frac{\partial c}{\partial x} + \varepsilon c \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad B = R \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} - \varepsilon \bar{c} \frac{\partial \varphi}{\partial x},$$

und hieraus einerseits durch Addition:

$$2R \frac{\partial c}{\partial x} = A + B,$$

also durch Integration:

$$2Rc = (A + B)x + \text{const.},$$

d. h. die Gesamtconcentration c ändert sich in der Grenzschicht linear mit x . Wenn also z. B. in beiden Lösungen die Gesamtconcentrationen gleich sind, so besitzt auch die Grenzschicht überall dieselbe Gesamtconcentration. Die Integrationsconstante bestimmt sich aus den Concentrationen in den beiden Lösungen. Unterscheiden wir die Werthe der auf die beiden Lösungen bezüglichen Constanten durch die Indices 1 und 2, so gelten für $x = 0$ die Grössen mit dem Index 1, für $x = \delta$ die mit dem Index 2, und es wird:

$$(7) \quad 2R(c_2 - c_1) = (A + B)\delta$$

und:

$$c = \frac{c_2 - c_1}{\delta} \cdot x + c_1.$$

Andererseits erhalten wir durch Subtraction:

$$2\varepsilon c \frac{\partial \varphi}{\partial x} = A - B,$$

also mit Benützung des obigen Resultates:

$$(8) \quad \frac{\partial q}{\partial x} = \frac{(A - B) \delta}{2 \varepsilon [(c_2 - c_1) x + c_1 \delta]},$$

und durch Integration über x von 0 bis δ als Potentialdifferenz der beiden Lösungen:

$$(9) \quad q_2 - q_1 = \frac{(A - B) \delta}{2 \varepsilon (c_2 - c_1)} \log \frac{c_2}{c_1}.$$

Jetzt handelt es sich nur noch um die Bestimmung der Constanten $(A - B)$. Zu diesem Zwecke müssen wir noch eine Integration ausführen, wollen aber vorher noch zur Abkürzung die Constante:

$$(10) \quad \xi = \left(\frac{c_2}{c_1} \right)^{\frac{(A - B) \delta}{2 \cdot (c_2 - c_1) R}}.$$

eingeführen, wodurch die letzte Gleichung übergeht in:

$$(11) \quad q_2 - q_1 = \frac{R}{\varepsilon} \log \xi.$$

Wir multipliciren die Gleichungen (5) mit u' , $u'' \dots$ und addiren, wodurch entsteht:

$$u' A' + u'' A'' + \dots = R \frac{\partial U}{\partial x} + \varepsilon U \frac{\partial q}{\partial x}.$$

Ebenso liefern die Gleichungen (6):

$$v' B' + v'' B'' + \dots = R \frac{\partial V}{\partial x} - \varepsilon V \frac{\partial q}{\partial x}.$$

Aus diesen beiden Gleichungen folgt zunächst, unter Berücksichtigung des Werthes (4) von $\partial q / \partial x$:

$$u' A' + u'' A'' + \dots = v' B' + v'' B'' + \dots = C,$$

und daher, mit gleichzeitiger Benützung von (8):

$$C = R \frac{\partial U}{\partial x} + U \cdot \frac{(A - B) \delta}{2 [(c_2 - c_1) x + c_1 \delta]},$$

$$C = R \frac{\partial V}{\partial x} - V \cdot \frac{(A - B) \delta}{2 [(c_2 - c_1) x + c_1 \delta]}.$$

Diese beiden Differentialgleichungen der Functionen U und V von x sind von der ersten Ordnung und lassen sich daher allgemein integriren. Das Resultat lautet für die erste Gleichung, wie sich auch unmittelbar verificiren lässt:

$$U = \frac{2C[(c_2 - c_1)x + c_1\delta]}{2(c_2 - c_1)R + (A - B)\delta} + [(c_2 - c_1)x + c_1\delta]^{-\frac{(A - B)\delta}{2(c_2 - c_1)R}} \times \text{const.}$$

Berücksichtigt man, dass für $x = 0$ $U = U_1$, und für $x = \delta$ $U = U_2$, so erhält man zwei Gleichungen, und daraus durch Elimination der const., mit Einführung der oben definirten Hilfsgrösse ξ :

$$(12) \quad \xi U_2 - U_1 = \frac{2C\delta \cdot (\xi c_2 - c_1)}{2(c_2 - c_1)R + (A - B)\delta},$$

und auf ganz analogem Wege:

$$V_2 - \xi V_1 = \frac{2C\delta \cdot (c_2 - \xi c_1)}{2(c_2 - c_1)R - (A - B)\delta}.$$

Also durch Division, zur Eliminirung von C :

$$\frac{\xi U_2 - U_1}{V_2 - \xi V_1} = \frac{2(c_2 - c_1)R - (A - B)\delta}{2(c_2 - c_1)R + (A - B)\delta} \cdot \frac{\xi c_2 - c_1}{c_2 - \xi c_1}.$$

Endlich, wenn man hierin noch aus (10) ξ für $(A - B)$ einführt:

$$(13) \quad \frac{\xi U_2 - U_1}{V_2 - \xi V_1} = \frac{\log \frac{c_2}{c_1} - \log \xi}{\log \frac{c_2}{c_1} + \log \xi} \cdot \frac{\xi c_2 - c_1}{c_2 - \xi c_1}.$$

Diese in ξ transcendente Gleichung enthält die Lösung der Aufgabe. Denn hat man aus ihr mit Hülfe der gegebenen Constanten c_1 , c_2 , U_1 , V_1 , U_2 , V_2 den Werth von ξ bestimmt, so ist nach (11) die gesuchte Potentialdifferenz:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{R}{\epsilon} \log \xi.$$

oder, mit Benutzung der Werthe¹⁾:

$$\epsilon = 9628 [C^{1/2} G^{-1/2} H]$$

und für 18° C.: $R = 2,414 \cdot 10^{10} [C^2 S^{-2} H]$,

unter Reduction auf Volts:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{2,414 \cdot 10^{10}}{9628 \cdot 10^9} \log \xi = 0,02507 \cdot \log \xi \text{ Volt.}$$

Untersuchen wir nun die Eigenschaften der Grösse ξ näher. Zunächst ersieht man, dass ξ durch vier unabhängige Constante bestimmt ist: nämlich einmal durch das Verhältniss der Gesamtconcentrationen beider Lösungen $c_2 : c_1$, das wir künftig einfach mit k bezeichnen wollen, und dann durch die drei Verhältnisse $U_1 : V_1 : U_2 : V_2$. In der That darf nach dem Superpositionsprincip von Nernst die Potentialdifferenz sich nicht ändern, wenn alle Concentrationen gleichmässig

1) M. Planck, l. c. p. 164.

vervielfacht werden. Ebenso erkennt man, dass die Potentialdifferenz nicht von den absoluten, sondern nur von den relativen Werthen der Beweglichkeiten u und v der Ionen abhängt, sodass man für 18° C. direct die von F. Kohlrausch¹⁾ angegebenen Werthe benutzen kann:

K	NH ₄	Na	Li	Ag	H
52	50	32	24	42	272
Cl	J	NO ₃	ClO ₃	C ₂ H ₃ O ₂	OH
54	55	48	42	26	143

Ferner ist leicht zu sehen, dass bei Vertauschung der Indices 1 und 2 ξ in $1/\xi$ übergeht, wie es sein muss.

Um sich zu überzeugen, dass der Gl. (13) in jedem Falle ein bestimmter positiver Werth von ξ entspricht, — natürlich können für reelle Potentialdifferenzen nur positive ξ in Betracht kommen — ist es wohl am bequemsten, den Verlauf der beiden Curven zu untersuchen, welche durch die Gleichungen:

$$\frac{\log k - \log \xi}{\log k + \log \xi} \cdot \frac{k\xi - 1}{k - \xi} = \eta, \quad \left(k = \frac{c_2}{c_1}\right), \quad \frac{U_2\xi - U_1}{V_2 - V_1\xi} = \eta$$

dargestellt werden, wenn ξ als Abscisse, η als Ordinate eines Punktes aufgefasst wird. Der Schnittpunkt dieser beiden Curven liefert den gesuchten Werth von ξ .

Betrachten wir zunächst die erste Curve, deren Verlauf von der einen positiven Constanten k abhängt.

$$\begin{aligned} \text{Für } \xi = 0 \text{ ist } \eta &= \frac{1}{k}, & \text{für } \xi = 1 \text{ ist } \eta &= 1, \\ & & \text{für } \xi = \infty \text{ ist } \eta &= k. \end{aligned}$$

Die Ordinate ändert sich also von $1/k$ bis k , und zwar ohne irgendwo ein Maximum oder Minimum anzunehmen. Man überzeugt sich davon durch die Bildung des Differentialquotienten $d\eta/d\xi$, der stets das gleiche Vorzeichen hat, was hier jedoch nicht näher ausgeführt werden soll. Daher ändert sich η fortwährend in gleichem Sinne mit ξ , bleibt also immer positiv und zwischen den Grenzen k und $1/k$. Die Untersuchung der Curve wird auch dadurch erleichtert, dass zu zwei reciproken Werthen ξ und $1/\xi$ offenbar reciproke Werthe η und $1/\eta$ gehören. Je mehr sich k dem Werthe 1 nähert, desto mehr nähern sich die extremen Werthe von

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 26. p. 214. 1885.

η einander, und die Curve geht schliesslich für $k = 1$ in die Gerade über, die in der Entfernung 1 parallel der Abscissenaxe verläuft. Dieser besonders einfache Fall soll unten noch näher besprochen werden.

Die zweite Curve, die durch die drei positiven Verhältnisse $U_1:V_1:U_2:V_2$ charakterisirt wird, stellt eine gleichseitige Hyperbel dar, deren Asymptoten parallel den Coordinatenachsen sind. Für $\xi = 0$, sowie für $\xi = \infty$ wird η negativ; die positiven Werthe von η , die nach dem Vorigen hier allein in Betracht kommen können, liegen alle in dem Intervalle zwischen:

$$\xi = \frac{U_1}{U_2} \quad \text{und} \quad \xi = \frac{V_2}{V_1},$$

für welches η alle Werthe zwischen 0 und ∞ , und zwar jeden einmal, annimmt. Daraus folgt, dass es in diesem Intervalle immer einen Schnittpunkt der beiden Curven gibt. Die nähere Bestimmung von ξ kann entweder durch graphische Darstellung oder durch eine der bekannten analytischen Näherungsmethoden der Auflösung transcender Gleichungen vorgenommen werden; wir beschränken uns hier auf einige allgemeine Folgerungen.

Da ξ zwischen U_1/U_2 und V_2/V_1 liegt, so liegt die Potentialdifferenz $\varphi_2 - \varphi_1$ stets zwischen:

$$0,02507 \cdot \log \frac{U_1}{U_2} \quad \text{und} \quad 0,02507 \cdot \log \frac{V_2}{V_1} \text{ Volt.}$$

Im speciellen Falle $U_1 V_1 = U_2 V_2$ ist also:

$$(14) \quad \varphi_2 - \varphi_1 = 0,02507 \cdot \log \frac{U_1}{U_2} \text{ Volt.}$$

Hieraus folgt auch, dass die Potentialdifferenz nur dann unendlich gross werden kann, wenn eine der Grössen U , V gleich 0 wird. Dann sind aber die Concentrationen sämtlicher Ionen einzeln = 0, d. h. die betreffende Lösung besteht aus reinem Wasser.

Fragen wir ferner, unter welcher Bedingung die Potentialdifferenz positiv oder negativ ausfällt. Diese Frage fällt zusammen mit der, ob $\xi >$ oder < 1 . Für den Grenzfall $\xi = 1$ liefert die Gl. (13) die Bedingung:

$$U_1 + V_2 = V_1 + U_2,$$

also muss auch umgekehrt, wenn diese Bedingung erfüllt ist, $\xi = 1$ werden. Im allgemeinen ist daher, wie man durch Betrachtung eines speciellen Falles, etwa des in (14) dargestellten, ersieht, $\xi >$ oder < 1 , d. h. $\varphi_2 - \varphi_1$ positiv oder negativ, je nachdem:

$$U_1 + V_2 > \quad \text{oder} \quad < U_1 + U_2.$$

Zu den speciellen Fällen, welche die Berechnung der Potentialdifferenz in geschlossener Form gestatten, gehört auch der am Eingang dieser Abhandlung erwähnte, dass die beiden Lösungen den nämlichen Electrolyten, nur in verschiedener Concentration, enthalten. Dann ist:

$$\begin{aligned} U_1 &= u c_1, & U_2 &= u c_2, \\ V_1 &= v c_1, & V_2 &= v c_2, \end{aligned}$$

also:

$$\frac{U_2}{U_1} = \frac{V_2}{V_1} = \frac{c_2}{c_1},$$

und aus Gl. (13): $\log \xi = \frac{v-u}{v+u} \log \frac{c_2}{c_1}.$

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{R}{\epsilon} \cdot \frac{v-u}{v+u} \log \frac{c_2}{c_1}$$

übereinstimmend mit der früher von Nernst und von mir auf anderem Wege gefundenen Lösung.

Wenn es sich um den Vergleich der hier entwickelten Theorie mit den Ergebnissen der Erfahrung handelt, so ist zunächst zu beachten, dass die von uns gemachte Annahme der vollständigen Dissociation immer nur angenähert richtig ist und deshalb die berechneten Werthe niemals genau den beobachteten entsprechen können, sie stellen eben nur die Grenzwerte dar, denen sich die Potentialdifferenz nähert, wenn die Lösungen immer verdünnter angenommen werden. Der Einfluss, welchen die unvollkommene Dissociation auf den Werth der Potentialdifferenz hat, ist dadurch noch ganz besonders verwickelt, dass der Dissociationsgrad sich innerhalb der Uebergangsschicht zugleich mit den Concentrationen ändern wird. Am sichersten wird man immer gehen, wenn man zugleich feststellt, dass sich die Potentialdifferenz mit gleichmässig wachsender Verdünnung aller Stoffe in beiden Lösungen nicht mehr beträchtlich ändert. Immerhin lassen sich zahlreiche Lösungen herstellen, bei denen diese Bedingung als genügend erfüllt zu betrachten ist.

Ferner ist ein besonderer Umstand zu erwähnen, der bei der Prüfung der theoretischen Formel zu bedenken ist. Die von uns angestellten Betrachtungen gelten nur unter der Voraussetzung, dass auch an der Berührungsstelle der beiden Lösungen alle Ionen dissociirt bleiben und sich unabhängig von einander bewegen. Wenn auch im allgemeinen diese Voraussetzung durch genügende Verdünnung immer erfüllt werden kann, so gibt es doch einen einzigen Fall, wo dies nicht möglich ist, nämlich den, dass die eine Lösung H-Ionen, die andere aber HO-Ionen enthält; denn dies sind die einzigen Arten von Ionen, die in wässriger Lösung nicht frei nebeneinander existiren können, da sie sich überall, wo sie zusammenkommen, zu H_2O -Moleculen verbinden.¹⁾ Dadurch wird aber nicht nur infolge der eintretenden Wärmetönung und Temperaturänderung, deren Einfluss nur ein secundärer sein würde, sondern namentlich durch die Verminderung der Zahl der freien Ionen ein wesentlich anderer Zustand geschaffen, als derjenige ist, auf den sich unsere Betrachtungen beziehen. Dieser eine Fall erfordert also eine besondere Behandlung, die zwar gar nicht schwierig durchzuführen sein würde, die aber doch hier der Kürze halber dadurch umgangen werden soll, dass wir diesen Fall ganz von der Untersuchung ausschliessen.

Endlich möchte ich noch hervorheben, dass die hier berechneten Potentialdifferenzen auch nach der Theorie keineswegs unabhängig von der Zeit sind. Denn der Zustand zweier sich berührender Lösungen ist niemals ein Gleichgewichtszustand, da bis zur vollständigen Vermischung Diffusion stattfindet. Gerade beim Beginn des Vorgangs ist die Diffusion am stärksten, nämlich an den beiden Grenzflächen der Uebergangsschicht zwischen beiden Lösungen, wo das Concentrationsgefälle aller Stoffe starke Aenderungen erleidet. Dadurch wird die Grundlage der ganzen Rechnung: das Vorhandensein einer sehr dünnen Uebergangsschicht, je nach der Natur der Lösungen mehr oder weniger schnell aufgehoben, und die Potentialdifferenz kann sich ändern, indem sie sich wahr-

1) Eine möglicher Weise stattfindende theilweise Dissociation der H_2O -Moleculé ist jedenfalls zu gering, um hier in Betracht zu kommen.

scheinlich immer verkleinert, um schliesslich beim Eintritt der vollständigen Vermischung ganz zu verschwinden; in der That ist bei manchen Lösungen ein constanter Werth der Potentialdifferenz gar nicht zu beobachten, wobei selbstverständlich auch andere Ursachen hierfür nicht ausgeschlossen sind. Da nun die theoretische Formel immer den Werth der Potentialdifferenz beim Beginn der Diffusion gibt, so wird bei jedem Vergleich der Erfahrung mit der Theorie darauf zu achten sein, dass die beobachtete Potentialdifferenz wenigstens einigermaassen constant bleibt; dann kann man mit gewissem Rechte annehmen, dass der wirkliche Anfangswerth von dem beobachteten nicht mehr erheblich abweicht.

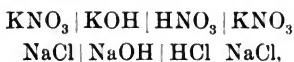
Dies dürften, soviel ich sehe, alle besonderen Bedingungen sein, die bei der Prüfung der Theorie zu erwägen sind.

Bekanntlich ist es mittelst der gewöhnlichen Methoden nicht möglich, die Potentialdifferenz zweier heterogener Körper einzeln zu messen, sondern man misst immer nur die Summe der Differenzen mehrerer Körper, die hintereinander zu einer Kette verbunden sind, wobei aber, um jeden Einfluss des umgebenden Isolators zu vermeiden, das Endglied der Kette mit dem Anfangsglied identisch sein muss. Es ist jedoch leicht, solche Ketten herzustellen, deren electromotorische Kraft sich nur aus Potentialdifferenzen zwischen je zwei Lösungen zusammensetzt, sodass dieselbe mittelst unserer Theorie berechnet werden kann.

Derartige „Flüssigkeitsketten“ sind zuerst sorgfältig untersucht worden von Jacob Worm Müller;¹⁾ leider sind aber die dort mitgetheilten Zahlen, soweit sie für verdünnte Lösungen binärer Electrolyte gelten, nicht geeignet, um mit der theoretischen Formel verglichen zu werden, sie beziehen sich nämlich alle auf den oben von uns ausdrücklich ausgeschlossenen Fall, dass in der Kette eine Stelle vorkommt, in welcher H-Ionen mit HO-Ionen zusammenstossen. Eine besondere theoretische Behandlung dieses Falles zum Zwecke einer quantitativen Vergleichung schien mir auch aus dem Grunde nicht viel zu versprechen, weil ich in der ganzen

1) J. W. Müller, Pogg. Ann. 140. p. 114, 380. 1870.

Abhandlung keine Angabe über die Temperatur gefunden habe, bei der die Versuche angestellt sind, und die doch sowohl auf die Beweglichkeitszahlen, als auch namentlich auf die Gasconstante R von Einfluss ist. Nur Ein Satz, der allgemeinste und wichtigste aller von Müller aufgefundenen, der offenbar unabhängig von der Temperatur gilt, wäre hier anzuführen¹⁾: „Lösungen von Alkali und Säure nach Aequivalentverhältnissen, sodass gleiche Volumina einander neutralisiren, und die von diesen gleichen Volumina gebildete Salzlösung zur Kette combinirt, geben keinen Strom, mag das Endgliederpaar die Salzlösung, die Säure oder das Alkali sein.“ Dies Gesetz gilt gerade für verdünnte Lösungen, weil bei ihnen die störende Wirkung der Wärmetönung zwischen Säure und Alkali am meisten vermieden ist. Solche „stromlose“ Anordnungen sind z. B.:



wobei nach der genannten Bedingung die moleculare Concentration der Salzlösung offenbar halb so gross sein muss, wie die der Säure und der Base. Die Gültigkeit des angeführten Gesetzes ergibt sich nach unserer Theorie ähnlich wie nach Müller's Darstellung als Folge der Erwägung, dass durch die Vereinigung von H und HO eine Salzlösung gebildet wird, von derselben Concentration, wie die in der Kette bereits vorhandene.

Merkwürdig und nothwendig zu erwähnen ist übrigens, dass Müller seinen theoretischen Erwägungen den Satz zu Grunde legte,²⁾ dass „die Spannung zwischen irgend einer Flüssigkeit und Wasser in der Regel geringfügig ist und in den Hintergrund tritt gegen diejenige der Lösungen verschiedener Stoffe,“ und ferner den anderen Satz³⁾, dass zwei Lösungen des nämlichen Salzes von verschiedener Concentration bei der Berührung keine Potentialdifferenz geben — Ansichten, die beide sowohl mit unserer Theorie als auch mit mehreren Erfahrungen sich in geradem Gegensatz be-

1) J. W. Müller, l. c. p. 130.

2) J. W. Müller, l. c. p. 122.

3) J. W. Müller, l. c. p. 381.

finden.¹⁾ Ueberhaupt ist charakteristisch, dass Müller überall nach einem Zusammenhang der Stromrichtung mit der chemischen Natur (Salz, Säure, Alkali) der Lösungen suchte, während unsere Theorie die Ursache der Potentialdifferenz ausschliesslich in den Kohlrausch'schen Beweglichkeitszahlen erblickt.

Wir wenden uns nun zur näheren Betrachtung des speciellen Falles, dass die Gesamtconcentrationen in beiden Lösungen einander gleich sind.

Lösungen von gleicher Gesamtconcentration.

$$c_2 = c_1 = c \quad \text{oder} \quad k = 1.$$

Dieser Fall erledigt sich sehr einfach; denn für ihn folgt aus der Gleichung (13):

$$\xi = \frac{U_1 + V_2}{V_1 + U_2},$$

also die Potentialdifferenz der beiden Lösungen:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{R}{\varepsilon} \log \frac{U_1 + V_2}{V_1 + U_2}.$$

Wenn ausserdem jede Lösung nur einen einzigen Electrolyten enthält, so können wir setzen:

$$\begin{array}{ll} U_1 = u' c & U_2 = u'' c \\ V_1 = v' c & V_2 = v'' c \end{array}$$

und, für 18° Cels.:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = 0,02507 \cdot \log \frac{u' + v''}{v' + u''} = 0,0577 \cdot \log \frac{u' + v''}{v' + u''} \text{ Volt}$$

ganz unabhängig von der Concentration.

Für derartige Potentialdifferenzen zwischen zwei verdünnten Lösungen von gleicher Concentration hat Nernst durch directe Beobachtung, mit Hülfe der von ihm entwickelten Theorie der „umkehrbaren Electroden“ Werthe abgeleitet, die in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind. Dieselben beziehen sich auf die Temperatur 18° C. und auf die Verdünnung $\frac{1}{10}$ normal ($\frac{1}{10}$ g Molecül in 1 l), für welche in den benutzten Lösungen die Dissociation schon weit vorgeschritten ist, und zwar für alle Stoffe sehr nahezu in gleichem Grade. Als Anion ist überall Cl gewählt. Die in der zweiten Spalte stehenden Zahlen ergeben sich aus

1) Vgl. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 4. p. 139. 1889.

der letzten Formel mit Hülfe der schon oben (p. 568) angeführten Zahlen für die relative Beweglichkeit der Ionen:

		beobachtet Volt	berechnet Volt
HCl	KCl	+0,0285	+0,0282
HCl	NaCl	+0,035	+0,0334
HCl	LiCl	+0,040	+0,0358
KCl	NaCl	+0,0040	+0,0052
KCl	LiCl	+0,0069	+0,0077
NaCl	LiCl	+0,0027	+0,0024

Von den „beobachteten“ Zahlen sind die drei letzten der Nernst'schen Tabelle¹⁾ entnommen, die drei ersten verdanke ich einer gütigen brieflichen Mittheilung des Hrn. Nernst, welcher seine Beobachtungen, die mit einer HCl-Lösung vom Gehalte 0,086 normal angestellt wurden, auf den Gehalt 0,1 normal umgerechnet hat.²⁾ Die Uebereinstimmung der beobachteten und der berechneten Werthe ist in Anbetracht der Unsicherheiten, welche namentlich den letzteren wegen der Beweglichkeitszahlen anhaften, als eine entschiedene Bestätigung der Theorie anzusehen.

Nachdem die Potentialdifferenz $\varphi_2 - \varphi_1$ der beiden Lösungen bestimmt ist, sind die Werthe der Constanten $A\delta$, $B\delta$, $C\delta$ unmittelbar aus den Gleichungen (7), (9) und (12) zu entnehmen. Dadurch sind auch die Grössen $\partial\varphi/\partial x$, U , V als Functionen von x (oder c) innerhalb der Grenzschicht vollkommen bestimmt. Ebenso erhält man für die Concen-

1) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 4. p. 166. 1889.

2) Erstere Verdünnung hatte Hr. Nernst deshalb gewählt, weil aus dem Leitungsvermögen folgen würde, dass eine HCl-Lösung dieser Concentration ebenso viel freie Cl-Ionen enthält, wie eine 0,1 normale Lösung von KCl, NaCl oder LiCl. Inzwischen hat sich aber aus Beobachtungen über die Beeinflussung der Löslichkeit von Salzen als höchst wahrscheinlich ergeben, dass HCl nur ebenso stark dissociirt ist, wie die genannten Salze, sodass äquivalente Lösungen auch gleichviel freie Ionen enthalten würden. Demgemäss ist in der Tabelle auch für HCl die Concentration 0,1 normal eingeführt. Die Zahl für HCl|KCl ist berechnet auf Grund der l. c. p. 166 mitgetheilten Beobachtungen für die Concentrationen 0,086 und 0,098 normal durch eine kleine Extrapolation; die beiden anderen Zahlen sind aus den Beobachtungen einfach durch Vergrösserung um denselben Bruchtheil erhalten und demgemäss unsicherer.

trationen $c', c'' \dots \bar{c}', \bar{c}'' \dots$ der einzelnen Ionen die entsprechenden Werthe durch Integration der Differentialgleichungen (5) und (6), die sich genau ebenso behandeln lassen, wie die für U und V . Dadurch ist dann der Zustand der Grenzschicht beim Beginn der Diffusion vollständig bekannt.

Die Untersuchung des allgemeinen Falles, dass unter den Ionen auch zweiwerthige vorkommen, ist aus rein mathematischen Gründen erheblich schwieriger, weshalb ich diesen Fall von vorneherein ausgeschlossen habe. Leicht wird die Behandlung wieder, wenn sämtliche Ionen zweiwerthig sind, oder wenn überhaupt sämtliche Ionen n -werthig sind. Dann hat man nur statt der Constanten ϵ zu setzen: $n\epsilon$, und die Potentialdifferenz wird:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{R}{n\epsilon} \log \xi,$$

also n mal *kleiner*, als wenn die Ionen alle einwerthig wären.

Die in meiner vorigen Abhandlung ¹⁾ gezogenen Schlüsse gestatten sogleich auch das Auftreten der freien Electricität, sowie die Wärmewirkungen innerhalb der Grenzschicht der Rechnung zu unterziehen. Doch bieten diese Untersuchungen hier deshalb weniger Interesse, weil sie sich nicht zugleich auch experimentell mit Sicherheit behandeln lassen, weshalb ich auf näheres Eingehen verzichte. Durch die Formel für die Potentialdifferenz ist aber offenbar ein neuer Angriffspunkt dargeboten, um eine entscheidende Probe auf die Zulässigkeit der ganzen Theorie zu machen. Sollte dieselbe sich bewähren, so wäre damit zugleich die fundamentale Frage nach der Potentialdifferenz zweier heterogener Stoffe für einen speciellen Fall gelöst.

Berlin, Mai 1890.

1) M. Planck, Wied. Ann. 39. p. 161. 1890.

II. Ueber die Grundgleichungen der Electrodynamik für ruhende Körper; von H. Hertz.

(Aus den Gött. Nachr. vom 19. März 1890; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Das System von Begriffen und Formeln, durch welches Maxwell die electromagnetischen Erscheinungen darstellte, ist in seiner möglichen Entwicklung reicher und umfassender, als ein anderes der zu gleichem Zwecke ersonnenen Systeme. Es ist gewiss wünschenswerth, dass ein der Sache nach so vollkommenes System auch der Form nach möglichst ausgebildet werde. Der Aufbau des Systems sollte durchsichtig seine logischen Grundlagen erkennen lassen; alle unwesentlichen Begriffe sollten aus demselben entfernt und die Beziehungen der wesentlichen Begriffe auf ihre einfachste Gestalt zurückgeführt sein. Die eigene Darstellung Maxwell's bezeichnet in dieser Hinsicht nicht das erreichbare Ziel, sie schwankt häufig hin und her zwischen den Anschauungen, welche Maxwell vorfand, und denen, zu welchen er gelangte. Maxwell geht aus von der Annahme unvermittelter Fernkräfte, er untersucht die Gesetze, nach welchen sich unter dem Einfluss solcher Fernkräfte die hypothetischen Polarisationen des dielectricischen Aethers verändern und er endet mit der Behauptung, dass diese Polarisationen sich wirklich so verändern, ohne dass in Wahrheit Fernkräfte die Ursachen derselben seien.¹⁾ Dieser Gang hinterlässt das unbefriedigende Gefühl, als müsse entweder das schliessliche Ergebniss oder der Weg unrichtig sein, auf welchem es gewonnen wurde. Auch lässt dieser Gang in den Formeln eine Anzahl überflüssiger, gewissermaassen rudimentärer Begriffe zurück, welche ihre eigentliche Bedeu-

1) Die gleiche Bemerkung trifft die durch v. Helmholtz im 72. Bd. des Crelle'schen Journals gegebene Ableitung, nicht zwar allgemein, aber doch für diejenigen besonderen Werthe der Constanten, welche in den Endresultaten die Fernkräfte verschwinden lassen, welche also auf die hier vertretene Theorie führen.

tung nur in der alten Theorie der unvermittelten Fernwirkung besaßen. Als solche rudimentäre Begriffe physikalischer Natur nenne ich die dielectricische Verschiebung im freien Aether, unterschieden von der erzeugenden electrischen Kraft und das Verhältniss beider, die Dielectricitätsconstante des Aethers. Diese Unterscheidungen haben Sinn, wenn wir aus einem Raum den Aether entfernen, die Kraft aber in demselben bestehen lassen können. Nach der Anschauung, von welcher Maxwell ausging, war dies denkbar, es ist nicht denkbar nach der Anschauung, zu welcher seine Arbeiten uns geführt haben. Als eine rudimentäre Erscheinung mathematischer Natur nenne ich das Vorherrschen des Vectorpotentials in den Grundgleichungen. Bei dem Aufbau der neuen Theorien dienten die Potentiale als Gerüst, indem durch ihre Einführung die unstetig an einzelnen Punkten auftretenden Fernkräfte ersetzt wurden durch Grössen, welche in jedem Punkte des Raumes nur durch die Zustände der benachbarten Punkte bedingt sind. Nachdem wir aber gelernt haben, die Kräfte selber als Grössen der letzteren Art anzusehen, hat ihr Ersatz durch Potentiale nur dann einen Zweck, wenn damit ein mathematischer Vortheil erreicht wird. Und ein solcher scheint mir mit der Einführung des Vectorpotentials in die Grundgleichungen nicht verbunden, in welchen man ohnehin erwarten darf, Beziehungen zwischen Grössen der physikalischen Beobachtung, nicht zwischen Rechnungsgrössen zu finden.

Die erwähnten Unvollkommenheiten der Form erschweren auch die Anwendung der Maxwell'schen Theorie auf besondere Fälle. Aus Anlass solcher Anwendungen habe ich mich seit längerer Zeit bemüht, die Maxwell'schen Formeln zu sichten und versucht, die wesentliche Meinung derselben von der zufälligen Form, in welcher sie zuerst auftraten, abzulösen. Das Folgende ist die geordnete Zusammenstellung meiner Ergebnisse. In gleicher Richtung hat bereits seit 1885 Hr. Oliver Heaviside gearbeitet. Die Begriffe, welche er aus den Maxwell'schen Gleichungen fortschafft, sind dieselben, welche auch ich fortschaffe; die einfachste Form, welche diese Gleichungen dadurch annehmen¹⁾,

1) Diese Gleichungen findet man im Phil. Mag. Febr. 1888. Da-

ist, von Nebendingen abgesehen, die gleiche, zu welcher auch ich gelange. In dieser Hinsicht also gehört Hr. Heaviside die Priorität. Trotzdem wird man, hoffe ich, die folgende Darstellung nicht für überflüssig halten. Eine endgültige Darstellung beansprucht dieselbe nicht zu sein, sondern nur eine solche, an welche sich leichter weitere Verbesserungen anknüpfen lassen, als an die bisher gegebenen Darstellungen.

Ich theile den Stoff in zwei Theile. In dem ersten Theile A gebe ich die Grundbegriffe und die sie verknüpfenden Formeln. Es werden den Formeln Erläuterungen hinzugefügt werden, aber diese Erläuterungen sollen nicht Beweise der Formeln sein. Die Aussagen werden vielmehr als Erfahrungsthatssachen gegeben, und die Erfahrung soll als ihr Beweis gelten. Allerdings lässt sich einstweilen nicht jede einzelne Formel besonders durch die Erfahrung prüfen, sondern nur das System als Ganzes. Mit dem Gleichungssystem der gewöhnlichen Mechanik liegt ja die Sache kaum anders. In dem zweiten Theile B gebe ich an, in welcher Weise die Thatssachen der unmittelbaren Wahrnehmung systematisch aus den Formeln abgeleitet werden können, durch welche Erfahrungen sich also die Richtigkeit des Systems erweist. Ausführlich behandelt würde dieser Theil einen sehr grossen Umfang annehmen, es kann sich hier daher nur um Andeutungen handeln.

A. Die Grundbegriffe und ihr Zusammenhang.

1. Electricische und magnetische Kraft.

Das Innere aller Körper, den freien Aether eingeschlossen, kann von der Ruhe aus Störungen erfahren, welche wir als electricische, und andere Störungen, welche wir als magnetische bezeichnen. Das Wesen dieser Zustandsänderungen kennen wir nicht, sondern nur die Erscheinungen, welche ihr Vorhandensein hervorruft. Diese letzteren sehen wir als bekannt an, mit ihrer Hülfe bestimmen wir die geometrischen Verhältnisse der Zustandsänderungen selbst.

selbst wird auf frühere Arbeiten im Electrician 1885 Bezug genommen, welche Quelle mir unzugänglich gewesen ist.

- Die Störungen der electricischen und der magnetischen Art sind so miteinander verknüpft, dass Störungen der einen Art unabhängig von denen der anderen dauernd zu bestehen vermögen, dass dagegen Störungen keiner der beiden Arten zeitliche Schwankungen erleiden können, ohne dadurch zugleich Störungen der anderen Art hervorzurufen. Die Erzeugung des geänderten Zustandes erfordert den Aufwand von Energie; diese Energie wird beim Verschwinden der Störung wieder ersetzt; das Vorhandensein der Störung stellt also einen Vorrath von Energie dar. In einem und demselben Punkte können sich die Zustandsänderungen einer jeden Art unterscheiden nach Richtung, Sinn und Grösse. Es ist also zur Bestimmung sowohl des electricischen als des magnetischen Zustandes die Angabe einer gerichteten Grösse oder der drei Componenten einer solchen nothwendig. Es ist aber eine erste wichtige Voraussetzung unserer gegenwärtigen Theorie, dass die Angabe einer einzigen Richtungsgrösse auch hinreichend sei, um die betreffende Aenderung vollständig zu bestimmen. Gewisse Erscheinungen, z. B. die des permanenten Magnetismus, der Dispersion u. s. w. lassen sich von diesem Standpunkte aus nicht verstehen, sondern erfordern, dass die electricischen, bezw. magnetischen Zustände eines jeden Punktes durch mehr als eine Variable dargestellt werden. Solche Erscheinungen treten dadurch selbst aus dem Rahmen unserer Betrachtung in ihrem gegenwärtigen Umfange heraus.

Diejenige Richtungsgrösse, durch welche wir zunächst den electricischen Zustand bestimmen, nennen wir die electricische Kraft. Die Erscheinung, durch welche wir sie definiren, ist die mechanische Kraft, welche ein bestimmter electricisirter Körper im electricisch gestörten leeren Raume erfährt. Für den leeren Raum selbst wollen wir nämlich die Componente der electricischen Kraft in beliebiger Richtung proportional setzen der gleichgerichteten Componente jener mechanischen Kraft. Unter electricischer Kraft in einem Punkte eines ponderablen Körpers verstehen wir die electricische Kraft, welche an dem betreffenden Punkte im Inneren eines unendlich kleinen, unendlich gestreckten cylindrischen Hohlraumes sich findet, den wir in solcher Richtung in den

Körper gebohrt haben, dass seine Richtung mit derjenigen der Kraft übereinstimmt, — eine Anforderung, welcher Erfahrungsmässig stets genügt werden kann. In welcher Beziehung auch immer die so gemessene Kraft zu der wirklichen Zustandsänderung des Körpers steht, sicherlich muss sie dieselbe gemäss unserer Voraussetzung eindeutig bestimmen. Setzen wir überall an Stelle des Wortes „electric“ das Wort „magnetisch“ und an Stelle des electricirten Hülfskörpers den Pol einer Magnetnadel, so erhalten wir die Definition der magnetischen Kraft. Um den Sinn beider Kräfte in der conventionellen Weise festzulegen, bestimmen wir noch, dass der electricirte Hülfskörper mit Glaselectricität geladen und dass derjenige Pol der Magnetnadel benutzt werde, welcher nach Norden weist. Die Einheiten der Kräfte sind noch vorbehalten. Die Componenten der electricischen Kraft in Richtung der x, y, z bezeichnen wir mit X, Y, Z , die gleichgerichteten Componenten der magnetischen Kraft mit L, M, N .

2. Die Energie des Feldes.

Der electricische Energievorrath eines Körpervolumens, in welchem die electricische Kraft einen constanten Werth hat, ist eine homogene, quadratische Function der drei electricischen Kraftcomponenten. Die entsprechende Aussage gilt für den Vorrath an magnetischer Energie. Den gesammten Energievorrath bezeichnen wir als den electromagnetischen, er ist die Summe des electricischen und des magnetischen.

Für einen isotropen Körper ist hiernach die Energiemenge jeder Art, berechnet auf die Volumeneinheit gleich dem Product aus dem Quadrat der betreffenden Gesamtkraft und einer Constanten. Die Grösse der letzteren kann verschieden sein für die electricische und die magnetische Energie, sie hängt ab von dem Stoffe des Körpers und von der Wahl der Einheiten für die Energie und für die Kräfte. Die Energie wollen wir in absolutem Gauss'schen Maasse messen und die Einheiten der Kräfte nunmehr festsetzen durch die Bestimmung, dass im freien Aether der Werth der Constanten gleich $1/8\pi$ werden soll, dass also sein soll die Energie der Volumeneinheit des gestörten Aethers gleich:

$$\frac{1}{8\pi} (X^2 + Y^2 + Z^2) + \frac{1}{8\pi} (L^2 + M^2 + N^2).$$

Messen wir die Kräfte in dieser Weise, so sagen wir, dass wir sie in absolutem Gauss'schen Maasse messen.¹⁾ Die Dimension der electricischen Kraft wird dieselbe wie die der magnetischen, beide werden von solcher Art, dass ihr Quadrat die Dimension einer Energie in der Volumeneinheit hat, sie werden also in der üblichen Beziehungsweise gleich: $M^{1/2} L^{-1/2} T^{-1}$.

Für jeden isotropen ponderablen Körper können wir nun nach dem Bisherigen setzen die Energie der Volumeneinheit gleich:

$$\frac{\epsilon}{8\pi} (X^2 + Y^2 + Z^2) + \frac{\mu}{8\pi} (L^2 + M^2 + N^2).$$

Die neu eingeführten Constanten ϵ und μ sind nothwendig positive reine Zahlen. Wir nennen ϵ die Dielectricitätsconstante, μ die Magnetisirungsconstante des Stoffes. Offenbar sind ϵ und μ Verhältnisszahlen, durch welche wir die Energie eines Stoffes vergleichen mit der Energie eines anderen Stoffes. Aus der Natur eines Stoffes allein geht ein bestimmter Werth derselben nicht hervor. Dies meinen wir, wenn wir sagen, Dielectricitäts- und Magnetisirungsconstante seien keine innere Constanten eines Stoffes. Es ist nicht unrichtig, wenn wir sagen, diese Constanten seien gleich Eins für den Aether, aber es enthält diese Behauptung keine Thatsache der Erfahrung, sondern eine willkürliche Festsetzung unsererseits.

Für krystallinische Körper wird die Energie der Volumeneinheit gleich:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{8\pi} (\epsilon_{11} X^2 + \epsilon_{22} Y^2 + \epsilon_{33} Z^2 + 2\epsilon_{12} XY + 2\epsilon_{23} YZ + 2\epsilon_{13} XZ) \\ & + \frac{1}{8\pi} (\mu_{11} L^2 + \mu_{22} M^2 + \mu_{33} N^2 + 2\mu_{12} LM + 2\mu_{23} MN + 2\mu_{13} LN). \end{aligned}$$

Durch bestimmte Wahl der Axen lässt sich der eine oder der andere Theil dieses Ausdruckes in eine Summe von drei Quadraten transformiren. Es ist wohl wahrscheinlich, dass dieselbe Wahl der Axen für den einen wie für den anderen Theil diesen Dienst leistet. Die ϵ und μ müssen von solcher

1) Siehe H. Helmholtz, Wied. Ann. 17. p. 42. 1882.

Beschaffenheit sein, dass bei der Transformation in eine Quadratsumme alle Coëfficienten positiv werden.

3. Zusammenhang der Kräfte im Aether.

Wir nehmen an, dass das benutzte Coordinatensystem der x, y, z von solcher Beschaffenheit ist, dass, wenn die Richtung der positiven x nach vorn, die der positiven z nach oben geht, alsdann die y von links nach rechts hin wachsen. Unter dieser Voraussetzung sind die electricischen und magnetischen Kräfte im Aether miteinander verknüpft nach folgenden Gleichungen:

$$(3_a) \left\{ \begin{array}{l} A \frac{dL}{dt} = \frac{dZ}{dy} - \frac{dY}{dz}, \\ A \frac{dM}{dt} = \frac{dX}{dz} - \frac{dZ}{dx}, \\ A \frac{dN}{dt} = \frac{dY}{dx} - \frac{dX}{dy}; \end{array} \right. \quad (3_b) \left\{ \begin{array}{l} A \frac{dX}{dt} = \frac{dM}{dz} - \frac{dN}{dy}, \\ A \frac{dY}{dt} = \frac{dN}{dx} - \frac{dL}{dz}, \\ A \frac{dZ}{dt} = \frac{dL}{dy} - \frac{dM}{dx}, \end{array} \right.$$

zu welchen die ihnen nicht widersprechenden Gleichungen:

$$(3_c) \quad \frac{dL}{dx} + \frac{dM}{dy} + \frac{dN}{dz} = 0, \quad \frac{dX}{dx} + \frac{dY}{dy} + \frac{dZ}{dz} = 0$$

als eine den Aether vor der ponderabelen Materie auszeichnende Ergänzung hinzutreten.

Nachdem diese Gleichungen einmal gefunden sind, erscheint es nicht mehr zweckmässig, dieselben aus Vermuthungen über die electricische und magnetische Constitution des Aethers und das Wesen der wirkenden Kräfte als aus bekannteren Dingen herzuleiten, wie es allerdings dem historischen Gange entsprechen würde. Viel eher ist es zweckmässig, an diese Gleichungen die weiteren Vermuthungen über die Constitution des Aethers anzuknüpfen.

Da die Dimensionen der L, M, N und der X, Y, Z die gleichen sind, so ist die Constante A eine reciproke Geschwindigkeit. Sie ist in Wahrheit eine innere Constante des Aethers; wir wollen damit sagen, dass ihre Grösse weder von dem Vorhandensein eines anderen Körpers, noch von willkürlichen Festsetzungen unsererseits abhängig ist.

Wir multipliciren unsere Gleichungen sämmtlich mit $(1/4\pi A) \cdot d\tau$, ferner einzeln der Reihe nach mit bez. L, M, N, X, Y, Z und addiren sie sämmtlich. Wir integriren beide

Seiten der entstehenden Gleichung über einen beliebig begrenzten Raum, dessen Oberflächenelement $d\omega$ mit den Coordinatenachsen die Winkel n, x, n, y, n, z bildet. Rechts lässt sich die Integration ausführen und wir erhalten:

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dt} \int \left\{ \frac{1}{8\pi} (X^2 + Y^2 + Z^2) + \frac{1}{8\pi} (L^2 + M^2 + N^2) \right\} d\tau \\ &= \frac{1}{4\pi A} \int \{ (NY - MZ) \cos n, x + (LZ - NX) \cos n, y \\ & \quad + (MX - LY) \cos n, z \} d\omega. \end{aligned}$$

Das links stehende Integral ist die electromagnetische Energie des Raumes; die Gleichung gibt uns also die Aenderung dieser Energie, ausgedrückt durch Grössen, welche sich allein auf die Oberfläche des Raumes beziehen.

4. Isotrope Nichtleiter.

In homogenen isotropen Nichtleitern verlaufen die Erscheinungen qualitativ vollkommen wie im freien Aether. Quantitativ sind Unterschiede insofern vorhanden, als erstens die innere Constante einen anderen Werth hat als im Aether. und als zweitens der Energievorrath der Volumeneinheit in der bereits angegebenen Weise die Constanten ϵ und μ enthält. Wir entsprechen diesen Aussagen und genügen der Erfahrung, indem wir setzen:

$$(4_a) \left\{ \begin{aligned} A\mu \frac{dL}{dt} &= \frac{dZ}{dy} - \frac{dY}{dz}, \\ A\mu \frac{dM}{dt} &= \frac{dX}{dz} - \frac{dZ}{dx}, \\ A\mu \frac{dN}{dt} &= \frac{dY}{dx} - \frac{dX}{dy}; \end{aligned} \right. \quad (4_b) \left\{ \begin{aligned} A\epsilon \frac{dX}{dt} &= \frac{dM}{dz} - \frac{dN}{dy}, \\ A\epsilon \frac{dY}{dt} &= \frac{dN}{dx} - \frac{dL}{dz}, \\ A\epsilon \frac{dZ}{dt} &= \frac{dL}{dy} - \frac{dM}{dx}. \end{aligned} \right.$$

Denn wenn wir für einen Augenblick in dem Nichtleiter das Maass der Kräfte so bestimmen, wie wir es im Aether gethan haben und demgemäss für X, Y, Z einführen $X/\sqrt{\epsilon}, Y/\sqrt{\epsilon}, Z/\sqrt{\epsilon}$ und für L, M, N einführen $L/\sqrt{\mu}, M/\sqrt{\mu}, N/\sqrt{\mu}$, so nehmen die Gleichungen genau die Form der Gleichungen des Aethers an, mit dem einzigen Unterschiede, dass an Stelle der Grösse A die Grösse $A/\sqrt{\epsilon\mu}$ tritt. Behalten wir auf der anderen Seite unser Maass der Kräfte bei, so können wir widerspruchsfrei der Energie den geforderten Werth beilegen. Denn die Ausführung der gleichen Operation, welche wir im vorigen Abschnitt anwandten, ergibt uns hier:

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dt} \int \left\{ \frac{\epsilon}{8\pi} (X^2 + Y^2 + Z^2) + \frac{\mu}{8\pi} (L^2 + M^2 + N^2) \right\} d\tau \\ &= \frac{1}{4\pi A} \int \left\{ NY - MZ \right\} \cos n_x x + (LZ - NX) \cos n_y y \\ & \quad + (MX - LY) \cos n_z z \} d\omega. \end{aligned}$$

Die allgemeinen Aussagen, durch welche wir uns auf unsere Gleichungen haben führen lassen, versagen, wenn wir den Nichtleiter nicht mehr als homogen betrachten. Es fragt sich also, ob in diesem Falle unsere Gleichungen noch gelten. Die Erfahrung beantwortet diese Frage in bejahendem Sinne; wir können also in den Gleichungen (4_a) und (4_b) die Grössen ϵ und μ als von Punkt zu Punkt veränderlich betrachten.

5. Krystallinische Nichtleiter.

Eine Darstellung der Vorgänge in solchen Körpern, welche nach verschiedener Richtung verschieden entwickelt sind, deren electromagnetische Eigenschaften aber bei verschwindendem Anisotropismus in die der isotropen Nichtleiter übergehen, erhalten wir, wenn wir die in unseren Gleichungen links stehenden zeitlichen Aenderungen der Kräfte als ganz allgemeine lineare Functionen der rechts stehenden räumlichen Aenderungen der Kräfte entgegengesetzter Art betrachten. Die Allgemeinheit der Form dieser linearen Functionen und die Auswahl ihrer Constanten wird indessen beschränkt durch die Vermuthung, dass dieselbe Operation, welche uns bisher eine Gleichung für die Aenderung der Energie lieferte, dies allgemein thun wird, und durch die Forderung, dass dabei die Energie selbst die bereits festgestellte Form annehmen muss. Durch diese Ueberlegungen werden wir auf die folgenden Gleichungen hingeleitet, welche in der That zur Darstellung der wichtigsten Erscheinungen genügen:

$$(5_a) \quad \left\{ \begin{aligned} A \left(\mu_{11} \frac{dL}{dt} + \mu_{12} \frac{dM}{dt} + \mu_{13} \frac{dN}{dt} \right) &= \frac{dZ}{dy} - \frac{dY}{dz}, \\ A \left(\mu_{12} \frac{dL}{dt} + \mu_{22} \frac{dM}{dt} + \mu_{23} \frac{dN}{dt} \right) &= \frac{dX}{dz} - \frac{dZ}{dx}, \\ A \left(\mu_{13} \frac{dL}{dt} + \mu_{23} \frac{dM}{dt} + \mu_{33} \frac{dN}{dt} \right) &= \frac{dY}{dx} - \frac{dX}{dy}; \end{aligned} \right.$$

$$(5b) \quad \begin{cases} A \left(\epsilon_{11} \frac{dX}{dt} + \epsilon_{12} \frac{dY}{dt} + \epsilon_{13} \frac{dZ}{dt} \right) = \frac{dM}{dz} - \frac{dN}{dy}, \\ A \left(\epsilon_{12} \frac{dX}{dt} + \epsilon_{22} \frac{dY}{dt} + \epsilon_{23} \frac{dZ}{dt} \right) = \frac{dN}{dx} - \frac{dL}{dz}, \\ A \left(\epsilon_{13} \frac{dX}{dt} + \epsilon_{23} \frac{dY}{dt} + \epsilon_{33} \frac{dZ}{dt} \right) = \frac{dL}{dy} - \frac{dM}{dx}. \end{cases}$$

Die Gleichung für die Aenderung der Energie eines Raumes ergibt das gleiche Resultat wie in Abschnitt 3 und 4. Auch in den Gleichungen des gegenwärtigen Abschnittes ist es erfahrungsmässig nicht nöthig, die ϵ und μ als constant in Hinsicht des Raumes anzusehen, vielmehr können dieselben beliebig von Punkt zu Punkt veränderliche Grössen sein.

6. Vertheilung der Kräfte in Leitern.

In den Körpern, welche wir bisher betrachteten, erscheint jede Aenderung der electricischen Kraft als bedingt durch das Vorhandensein magnetischer Kräfte. Sind in einem endlichen Bereich die magnetischen Kräfte gleich Null, so fällt jede Ursache für eine solche Aenderung fort und eine vorhandene Vertheilung electricischer Kraft bleibt sich selbst überlassen dauernd bestehen, solange nicht von den Grenzen des Bereiches her eine Störung das Innere trifft. Nicht in allen Körpern zeigen die electricischen Kräfte dies Verhalten. In vielen Körpern schwindet eine sich selbst überlassene electricische Kraft mehr oder weniger schnell dahin; in solchen Körpern sind magnetische Kräfte oder andere Ursachen erforderlich, um eine vorhandene Vertheilung vor der Veränderung zu bewahren. Solche Körper bezeichnen wir aus Gründen, die später hervortreten, als Leiter. Die einfachsten Annahmen, welche wir in Hinsicht derselben machen können, sind diese, dass erstens der Verlust, welchen eine sich selbst überlassene electricische Kraft in der Zeiteinheit erleidet, der Kraft selbst proportional ist, und dass zweitens unabhängig von diesem Verlust die magnetischen Kräfte hier dieselben Aenderungen hervorzubringen streben, wie in den bisher betrachteten Körpern. Führen wir eine neue Constante λ ein, so erlaubt uns die erste Annahme zu behaupten, dass die sich selbst überlassene Kraftcomponente X sich ändern werde nach der Gleichung:

$$A\epsilon \frac{dX}{dt} = -4\pi\lambda AX.$$

Die zweite Annahme ergänzt diese erste dahin, dass, wenn magnetische Kräfte vorhanden sind, die Aenderung geschehen werde nach der Gleichung:

$$A\epsilon \frac{dX}{dt} = \frac{dM}{dz} - \frac{dN}{dy} - 4\pi\lambda AX.$$

Die Constante λ heisst die specifische electrostatisch gemessene Leitungsfähigkeit des Körpers. Ihre Dimension ist die einer reciproken Zeit. Die Grösse $\epsilon/4\pi\lambda$ ist daher eine Zeit; es ist diejenige Zeit, in welcher die sich selbst überlassene Kraft auf den ϵ ten Theil ihres Anfangswerthes herabsinkt, die sogenannte Relaxationszeit. Die letztere, nicht etwa λ selbst, ist, wie zuerst Hr. E. Cohn bemerkt und hervorgehoben hat¹⁾, neben der ersten eine zweite innere Constante des betrachteten Körpers, eindeutig festsetzbar ohne Zuhülfenahme eines zweiten Mediums.

Unsere Ueberlegungen führen uns nun vermuthungsweise auf folgende Gleichungen, welche den Erfahrungen genügen:

$$(6_a) \begin{cases} A\mu \frac{dL}{dt} = \frac{dZ}{dy} - \frac{dY}{dz}, \\ A\mu \frac{dM}{dt} = \frac{dX}{dz} - \frac{dZ}{dx}, \\ A\mu \frac{dN}{dt} = \frac{dY}{dx} - \frac{dX}{dy}; \end{cases} \quad (6_b) \begin{cases} A\epsilon \frac{dX}{dt} = \frac{dM}{dz} - \frac{dN}{dy} - 4\pi\lambda AX, \\ A\epsilon \frac{dY}{dt} = \frac{dN}{dx} - \frac{dL}{dz} - 4\pi\lambda AY, \\ A\epsilon \frac{dZ}{dt} = \frac{dL}{dy} - \frac{dM}{dx} - 4\pi\lambda AZ. \end{cases}$$

Offenbar beziehen sich diese Gleichungen nur auf isotrope Körper, dagegen ist es, was unsere bisherigen Voraussetzungen anlangt, nicht nothwendig, dass die Körper auch homogen seien. Um indessen in Wahrheit die Vertheilung der Kräfte in anhomogenen Körpern genau darzustellen, bedürfen unsere Gleichungen noch einer gewissen Ergänzung. Aendert sich nämlich die Beschaffenheit eines Körpers von Punkt zu Punkt, so sinkt im allgemeinen die electriche Kraft sich selbst überlassen nicht völlig auf Null ab, sondern

1) Vgl. dieserhalb und in Hinsicht der Art, wie hier die Grösse λ eingeführt wird: E. Cohn, Berl. Ber. 26. p. 405. 1889.

nimmt einen gewissen von Null verschiedenen Endwerth an. Diesen Werth, dessen Componenten $X' Y' Z'$ sein mögen, nennen wir die in dem betreffenden Punkte wirksame electromotorische Kraft. Wir betrachten dieselbe als unabhängig von der Zeit, sie ist im allgemeinen um so grösser, je grösser die Aenderung der chemischen Beschaffenheit in der Längeneinheit ist. Wir tragen der Wirkung der electromotorischen Kraft Rechnung, indem wir den Abfall der sich selbst überlassenen electrischen Kraft nicht ihrem absoluten Werthe proportional setzen, sondern dem Unterschiede, welcher noch vorhanden ist zwischen diesem absoluten Werthe und dem Endwerthe. Unsere Gleichungen werden so für Leiter, deren Structur zum Auftreten electromotorischer Kräfte Anlass gibt.

$$(6_0) \left\{ \begin{array}{l} A \mu \frac{dL}{dt} = \frac{dZ}{dy} - \frac{dY}{dz}, \\ A \mu \frac{dM}{dt} = \frac{dX}{dz} - \frac{dZ}{dx}, \\ A \mu \frac{dN}{dt} = \frac{dY}{dx} - \frac{dX}{dy}, \end{array} \right. (6_a) \left\{ \begin{array}{l} A \varepsilon \frac{dX}{dt} = \frac{dM}{dz} - \frac{dN}{dy} - 4\pi\lambda A(X-X'), \\ A \varepsilon \frac{dY}{dt} = \frac{dN}{dx} - \frac{dL}{dz} - 4\pi\lambda A(Y-Y'), \\ A \varepsilon \frac{dZ}{dt} = \frac{dL}{dy} - \frac{dM}{dx} - 4\pi\lambda A(Z-Z'). \end{array} \right.$$

7. Anisotrope Leiter.

Verhält sich der Leiter nach verschiedenen Richtungen verschieden, so dürfen wir nicht mehr annehmen, dass der Abfall einer jeden Componente der sich selbst überlassenen Kraft nur abhängt von dem Werthe dieser Componente selbst, es liegt aber die Vermuthung nahe, dass er eine lineare Function der drei Componenten sei. Nehmen wir zu dieser Vermuthung die Voraussetzung, dass für verschwindendes Leitungsvermögen die Gleichungen sich auf die eines anisotropen Nichtleiters reduciren, so gelangen wir zu folgendem System:

$$(7_a) \left\{ \begin{array}{l} A \left(\mu_{11} \frac{dL}{dt} + \mu_{12} \frac{dM}{dt} + \mu_{13} \frac{dN}{dt} \right) = \frac{dZ}{dy} - \frac{dY}{dz}, \\ A \left(\mu_{12} \frac{dL}{dt} + \mu_{22} \frac{dM}{dt} + \mu_{23} \frac{dN}{dt} \right) = \frac{dX}{dz} - \frac{dZ}{dx}, \\ A \left(\mu_{13} \frac{dL}{dt} + \mu_{23} \frac{dM}{dt} + \mu_{33} \frac{dN}{dt} \right) = \frac{dY}{dx} - \frac{dX}{dy}, \end{array} \right.$$

$$(7_b) \left\{ \begin{array}{l} A \left(\epsilon_{21} \frac{dX}{dt} + \epsilon_{12} \frac{dY}{dt} + \epsilon_{13} \frac{dZ}{dt} \right) = \frac{dM}{dz} - \frac{dN}{dy} \\ \quad - 4\pi A \{ \lambda_{11}(X-X') + \lambda_{12}(Y-Y') + \lambda_{13}(Z-Z') \}, \\ A \left(\epsilon_{12} \frac{dX}{dt} + \epsilon_{22} \frac{dY}{dt} + \epsilon_{23} \frac{dZ}{dt} \right) = \frac{dN}{dx} - \frac{dL}{dz} \\ \quad - 4\pi A \{ \lambda_{21}(X-X') + \lambda_{22}(Y-Y') + \lambda_{23}(Z-Z') \}, \\ A \left(\epsilon_{13} \frac{dX}{dt} + \epsilon_{23} \frac{dY}{dt} + \epsilon_{33} \frac{dZ}{dt} \right) = \frac{dL}{dy} - \frac{dM}{dx} \\ \quad - 4\pi A \{ \lambda_{31}(X-X') + \lambda_{32}(Y-Y') + \lambda_{33}(Z-Z') \}. \end{array} \right.$$

Es ist sehr wahrscheinlich, dass für alle wirklichen Körper $\lambda_{12} = \lambda_{21}$, $\lambda_{31} = \lambda_{13}$, $\lambda_{23} = \lambda_{32}$ sei. Auch in den Gleichungen dieses Abschnittes können die Constanten ϵ , μ , λ als von Ort zu Ort ihren Werth verändernd angesehen werden.

8. Grenzbedingungen.

Man bemerkt leicht, dass die Gleichungen 7_a und 7_b alle früheren als besondere Fälle umfassen und dass selbst die Gleichungen des freien Aethers aus ihnen durch besondere Verfügung über die Constanten hervorgehen. Da nun diese Constanten Functionen des Raumes sein können, so liegt es nahe, die Grenzfläche zweier heterogenen Körper anzusehen als eine Uebergangsschicht, in welcher zwar die Constanten ausserordentlich rasch von einem Werth zu einem anderen übergehen, in welcher dies jedoch in solcher Weise geschieht, dass auch in der Schicht selbst jene Gleichungen immer noch gelten und endliche Beziehungen zwischen den endlich bleibenden Werthen der Constanten und den ebenfalls endlich bleibenden Kräften ausdrücken. Um aus dieser der Erfahrung genügenden Vermuthung die Grenzbedingungen abzuleiten, lassen wir der Einfachheit halber das betrachtete Element der Trennungsfläche mit der xy -Ebene zusammenfallen.

Beachten wir zunächst das Auftreten electromotorischer Kräfte zwischen den sich berührenden Körpern nicht, so ergibt die Betrachtung der ersten beiden der Gleichungen 7_a und 7_b, dass die Grössen:

$$\frac{dX}{dz}, \quad \frac{dY}{dz}, \quad \frac{dM}{dz}, \quad \frac{dL}{dz}$$

zufolge unserer Voraussetzung auch in der Uebergangsschicht endlich bleiben müssen. Bezieht sich also der Index 1 auf die

eine, der Index 2 auf die andere Seite der Grenzschicht, so muss sein:

$$(8_a) \quad \begin{aligned} Y_2 - Y_1 &= 0, \\ X_2 - X_1 &= 0. \end{aligned} \quad (8_b) \quad \begin{aligned} M_2 - M_1 &= 0, \\ L_2 - L_1 &= 0. \end{aligned}$$

Die zur Grenzfläche tangentialen Componenten der Kräfte pflanzen sich also stetig durch dieselbe fort. Die Anwendung hiervon auf die dritten der Gleichungen (7_a) und (7_b) ergibt dann weiter, dass die Ausdrücke:

$$\begin{aligned} \mu_{13} \frac{dL}{dt} + \mu_{23} \frac{dM}{dt} + \mu_{33} \frac{dN}{dt} \quad \text{und} \\ \epsilon_{13} \frac{dX}{dt} + \epsilon_{23} \frac{dY}{dt} + \epsilon_{33} \frac{dZ}{dt} + 4\pi(\lambda_{31} X + \lambda_{32} Y + \lambda_{33} Z) \end{aligned}$$

den gleichen Werth haben müssen auf der einen und auf der anderen Seite der Grenzschicht. Diese Aussage, welche die gegenseitige Abhängigkeit der Normalcomponenten der Kraft auf beiden Seiten der Grenzfläche gibt, nimmt für isotrope Körper die einfache Form an:

$$(8_c) \quad \mu_1 \frac{dN_1}{dt} - \mu_2 \frac{dN_2}{dt} = 0,$$

$$(8_d) \quad \epsilon_1 \frac{dZ_1}{dt} - \epsilon_2 \frac{dZ_2}{dt} = -4\pi(\lambda_1 Z_1 - \lambda_2 Z_2).$$

Schliessen wir demnächst das Auftreten electromotorischer Kräfte in der Grenzfläche nicht aus, so haben wir zu beachten, dass erfahrungsmässig die zur Grenzfläche normale Componente dieser Kräfte, also Z' , in der Uebergangsschicht selbst unendlich wird, in solcher Weise jedoch, dass das durch die Grenzfläche hindurch erstreckte Integral $\int Z' dz$ einen endlichen Werth behält, welchen uns die Versuche angeben, während sie uns über den Verlauf von Z' selbst im Unklaren lassen. Wir genügen der Voraussetzung dieses Abschnittes nunmehr durch die Annahme, dass in der Uebergangsschicht neben L, M, N, X, Y die Grösse $Z - Z'$ endlich bleibe. Z wird dann daselbst unendlich, dZ/dt aber können wir nichtsdestoweniger endlich belassen. Wir setzen ferner:

$$(8_e) \quad \int Z dz = \int Z' dz = q_{1,2}.$$

Integriren wir nunmehr die ersten zwei der Gleichungen (7_a) und (7_b) nach Multiplication mit dz durch die Uebergangsschicht hindurch, so erhalten wir, da wegen der Kürze

des Weges das Integral jeder endlichen Grösse verschwindet die Bedingungen:

$$(8_f) \quad \left\{ \begin{array}{l} Y_2 - Y_1 = \frac{d\varphi_{1,2}}{dy}, \\ X_2 - X_1 = \frac{d\varphi_{1,2}}{dx}, \end{array} \right. \quad (8_g) \quad \left\{ \begin{array}{l} M_2 - M_1 = 0, \\ N_2 - N_1 = 0. \end{array} \right.$$

Die Anwendung hiervon auf die dritten der Gleichungen (7_a) und (7_b) ergibt dann als Bedingungen für die Normalkräfte, dass zu beiden Seiten der Grenzfläche die Werthe der Ausdrücke:

$$\begin{aligned} & \mu_{13} \frac{dL}{dt} + \mu_{23} \frac{dM}{dt} + \mu_{33} \frac{dN}{dt}, \\ & \epsilon_{13} \frac{dX}{dt} + \epsilon_{23} \frac{dY}{dt} + \epsilon_{33} \frac{dZ}{dt} + 4\pi \{ \lambda_{31}(X - X') \\ & \quad + \lambda_{32}(Y - Y') + \lambda_{33}(Z - Z') \} \end{aligned}$$

die gleichen sein müssen. Sind die Körper zu beiden Seiten der Grenzfläche homogen, so hat das Vorhandensein der electromotorischen Kräfte keinen Einfluss auf die Bedingungen, durch welche die zu beiden Seiten herrschenden Kräfte mit einander verknüpft sind.

Da unsere Grenzbedingungen nichts anderes sind, als die allgemeinen Gleichungen (7_a) und (7_b), transformirt für besondere Verhältnisse, so können wir jede Aussage und jede Operation, welche in einem bestimmten Bereich diese allgemeinen Gleichungen betrifft, ohne weiteres auch über die in dem Bereich vorkommenden Grenzen heterogener Körper uns erstreckt denken, vorausgesetzt nur, dass dieses Verfahren nicht mathematische Unzulässigkeiten einschliesst, vorausgesetzt also, dass sich unsere Aussagen und Operationen unmittelbar oder nach geeigneter Umformung beständig in endlichen und bestimmten Ausdrücken bewegen. Wir werden der hieraus entspringenden Bequemlichkeit des öfteren uns bedienen. Wenn wir dabei im allgemeinen darauf verzichten, den Beweis der Endlichkeit und Bestimmtheit aller vorkommenden Ausdrücke zu erbringen, so geschieht dies nicht, weil wir diesen Beweis für überflüssig hielten, sondern nur, weil für alle in Betracht kommenden Fälle der Beweis schon seit lange erbracht oder nach bekannten Mustern zu erbringen ist.

Von den bisherigen Abschnitten vermehrte ein jeder die Zahl der von der Theorie umfassten Thatsachen. Im Gegensatz dazu handeln die nächstfolgenden Abschnitte von Namen und Bezeichnungen. Da durch Einführung derselben die Zahl der umfassten Thatsachen nicht vermehrt wird, so sind sie nur ein Beiwerk der Theorie; ihr Werth besteht zum Theil in der Ermöglichung einer kürzeren Ausdrucksweise, zum Theil aber auch nur darin, dass sie die Verbindung unserer Theorie mit den älteren Anschauungen der Electricitätslehre vermitteln.

9. Electricische und magnetische Polarisation.

Soweit sich unsere Gleichungen auf isotrope Medien beziehen, gibt jede einzelne den im nächsten Augenblick statthabenden Werth einer einzigen der in Betracht kommenden physikalischen Grössen, ausgedrückt als eindeutige Function der im gegenwärtigen Augenblick vorhandenen Zustände. Diese Form der Gleichungen ist eine sehr vollkommene vom mathematischen Standpunkte aus, weil sie uns von vornherein übersehen lässt, dass die Gleichungen den Ablauf eines jeden willkürlich angeregten Processes eindeutig bestimmen. Sie ist sehr vollkommen auch von einem mehr philosophischen Standpunkte aus, weil sie uns sogleich in der linken Seite der Gleichung den zukünftigen Zustand, die Wirkung, erkennen lässt, in der rechten Seite der Gleichung aber als Ursache den gegenwärtigen Zustand aufweist. Diejenigen unserer Gleichungen, welche sich auf anisotrope Medien beziehen, haben nicht diese vollkommene Form, da sie auf der linken Seite nicht die Aenderungen einer einzelnen physikalischen Grösse, sondern Functionen solcher Aenderungen enthalten. Da diese Functionen lineare sind, kann allerdings durch Auflösung der Gleichungen nach den einzelnen Aenderungen die gewünschte Form hergestellt werden. Ein anderes Mittel zu gleichem Zwecke, welches zugleich die Gleichungen vereinfacht, ist die Einführung der Grössen, welche wir Polarisationen nennen. Wir setzen:

$$(9_c) \begin{cases} \mathfrak{L} = \mu_{11} L + \mu_{12} M + \mu_{13} N, \\ \mathfrak{M} = \mu_{12} L + \mu_{22} M + \mu_{23} N, \\ \mathfrak{N} = \mu_{13} L + \mu_{23} M + \mu_{33} N; \end{cases} \quad (9_d) \begin{cases} \mathfrak{X} = \epsilon_{11} X + \epsilon_{12} Y + \epsilon_{13} Z, \\ \mathfrak{Y} = \epsilon_{12} X + \epsilon_{22} Y + \epsilon_{23} Z, \\ \mathfrak{Z} = \epsilon_{13} X + \epsilon_{23} Y + \epsilon_{33} Z; \end{cases}$$

und nennen die Resultante der $\mathfrak{L}$, $\mathfrak{M}$, $\mathfrak{N}$ die magnetische, die Resultante der $\mathfrak{X}$, $\mathfrak{Y}$, $\mathfrak{Z}$ die electriche Polarisaton. Für isotrope Medien sind Polarisatonen und Kräfte gleich gerichtet, und das Verhältniss ersterer zu letzteren ist die Dielectricitäts-, resp. Magnetisirungsconstante. Für den Aether fallen Polarisatonen und Kräfte zusammen. Führen wir die Polarisatonen in die linken Seiten unserer Gleichungen ein, so gibt uns jede Gleichung die Aenderung einer einzigen Polarisationscomponente als Folge der augenblicklich vorhandenen Kräfte. Da die Kräfte lineare Functionen der Polarisatonen sind, so hat es keine Schwierigkeit, auch auf der rechten Seite der Gleichungen die Polarisatonen einzuführen. Wir würden hierdurch diejenige gerichtete Grösse, durch welche wir die electromagnetischen Zustände zuerst bestimmten, die Kraft, ersetzt haben durch eine andere gerichtete Grösse, die Polarisaton, welche uns das gleiche, aber wenig mehr leistet, als jene. Dass die Einführung der Polarisatonen und Kräfte nebeneinander die Gleichungen wesentlich vereinfacht, ist eine erste Andeutung dafür, dass eine vollständige Darstellung der Zustände in ponderabeln Körpern die Angabe mindestens zweier gerichteten Grössen für den electriche und zweier gerichteten Grössen für den magnetischen Zustand erfordert.

Um unsere Gleichungen weiter zu vereinfachen, setzen wir:

$$(9_e) \quad \begin{cases} u = \lambda_{11}(X - X') + \lambda_{12}(Y - Y') + \lambda_{13}(Z - Z'), \\ v = \lambda_{21}(X - X') + \lambda_{22}(Y - Y') + \lambda_{23}(Z - Z'), \\ w = \lambda_{31}(X - X') + \lambda_{32}(Y - Y') + \lambda_{33}(Z - Z'). \end{cases}$$

Aus Gründen, welche im folgenden Abschnitt hervortreten, nennen wir u , v , w die (electrostatish gemessenen) Componenten der electriche Strömung.

Unsere allgemiesten Gleichungen nehmen nunmehr die Form an:

$$(9_a) \quad \begin{cases} A \frac{d\mathfrak{L}}{dt} = \frac{dZ}{dy} - \frac{dY}{dz}, \\ A \frac{d\mathfrak{M}}{dt} = \frac{dX}{dz} - \frac{dZ}{dx}, \\ A \frac{d\mathfrak{N}}{dt} = \frac{dY}{dx} - \frac{dX}{dy}; \end{cases} \quad (9_b) \quad \begin{cases} A \frac{d\mathfrak{X}}{dt} = \frac{dM}{dz} - \frac{dN}{dy} - 4\pi A u, \\ A \frac{d\mathfrak{Y}}{dt} = \frac{dN}{dx} - \frac{dL}{dz} - 4\pi A v, \\ A \frac{d\mathfrak{Z}}{dt} = \frac{dL}{dy} - \frac{dM}{dx} - 4\pi A w. \end{cases}$$

und die electromagnetische Energie der Volumeneinheit eines beliebigen Körpers erhält durch Einführung der Polarisationen die Gestalt:

$$\frac{1}{8\pi} (\mathfrak{X} X + \mathfrak{Y} Y + \mathfrak{Z} Z) + \frac{1}{8\pi} (\mathfrak{L} L + \mathfrak{M} M + \mathfrak{N} N).$$

In diesen Aussagen kommen keine Grössen mehr vor, welche sich auf einen besonderen Körper beziehen. Die Aussage, dass diese Gleichungen für alle Punkte des unendlichen Raumes erfüllt sein müssen, umfasst alle in dies Gebiet einzureihenden Probleme, und die unendliche Mannigfaltigkeit dieser Probleme entsteht nur dadurch, dass die Constanten der linearen Relationen (9_a), (9_d), (9_e), nämlich die ϵ , μ , λ , X' , Y' , Z' in mannigfaltiger Weise Functionen des Raumes sein können, theils stätig, theils unstätig von Punkt zu Punkt sich verändernd.

10. Electricität und Magnetismus.

Es sei ein System ponderabler Körper, in welchem electromagnetische Vorgänge sich abspielen, durch den leeren Raum abgegrenzt gegen andere Systeme. Differentiiren wir die drei Gleichungen (9_b) bezw. nach x , y , z und addiren, so erhalten wir für alle Punkte des Systems die Gleichung:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{d\mathfrak{X}}{dx} + \frac{d\mathfrak{Y}}{dy} + \frac{d\mathfrak{Z}}{dz} \right) = -4\pi \left(\frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} + \frac{dw}{dz} \right).$$

Wir multipliciren diese Gleichung mit dem Raumelement $d\tau$ und integriren über den Raum bis zu einer beliebigen, das ponderable System vollständig umschliessenden Fläche. Das Element dieser Fläche sei $d\omega$, die auf $d\omega$ senkrechte Richtung bildet mit den Axen die Winkel n, x , n, y , n, z . Wir erhalten, da die u , v , w an der Fläche gleich Null sind:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int \left(\frac{d\mathfrak{X}}{dx} + \frac{d\mathfrak{Y}}{dy} + \frac{d\mathfrak{Z}}{dz} \right) d\tau &= \frac{d}{dt} \int (\mathfrak{X} \cos n, x + \mathfrak{Y} \cos n, y + \mathfrak{Z} \cos n, z) d\omega \\ &= -4\pi \int \left(\frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} + \frac{dw}{dz} \right) d\tau \\ &= -4\pi \int (u \cos n, x + v \cos n, y + w \cos n, z) d\omega = 0. \end{aligned}$$

Also, wenn e eine von der Zeit unabhängige Grösse bezeichnet:

$$(10_a) \left\{ \begin{aligned} &\int \left(\frac{d\mathfrak{X}}{dx} + \frac{d\mathfrak{Y}}{dy} + \frac{d\mathfrak{Z}}{dz} \right) d\tau \\ &= \int (\mathfrak{X} \cos n, x + \mathfrak{Y} \cos n, y + \mathfrak{Z} \cos n, z) d\omega = 4\pi e. \end{aligned} \right.$$

Die Grösse e ist offenbar eine Function des electrischen Zustandes des Systems und zwar eine solche Function, welche durch keine inneren oder äusseren lediglich electro-dynamischen Vorgänge vermehrt oder vermindert werden kann. Diese Unzerstörbarkeit der Grösse e , welche dieselbe auch gegenüber anderen als rein electrodynamischen Vorgängen bewahrt, so lange sich diese Vorgänge auf das Innere des Systems beschränken, hat die Vermuthung wachgerufen, dass e die Menge einer in dem System enthaltenen Substanz angebe. Entsprechend dieser Anschauung nennen wir e die Menge der in dem ponderabelen System enthaltenen Electricität. Allerdings kann e positiv oder negativ sein, während die Menge einer Substanz nothwendig positiv ist. Man hat deshalb die Hypothese vervollständigt durch die Annahme zweier Electricitäten von entgegengesetzten Eigenschaften und hat dem e dann die Bedeutung der Differenz beider beigelegt, oder man hat Hülfe gesucht in der Annahme, es bezeichne e nur die Abweichung des wirklichen Gehaltes an Electricität von dem normalen. Stellt aber in einer dieser oder in einer anderen Form e die Menge einer Substanz dar, so muss jedes Raumelement $d\tau$ seinen bestimmten Beitrag zu dem Gesamtwerthe von e liefern. Nur vermuthungsweise können wir das Raumintegral, welches uns e liefert, auf die einzelnen Raumelemente vertheilen. Eine erste mögliche und augenblicklich naheliegende Vertheilung legt dem Raumelement $d\tau$ den Electricitätsinhalt:

$$\frac{1}{4\pi} \left(\frac{d\mathfrak{X}}{dx} + \frac{d\mathfrak{Y}}{dy} + \frac{d\mathfrak{Z}}{dz} \right) d\tau$$

bei. Die so bestimmte Electricitätsmenge des Raumelementes wollen wir die wahre Electricität desselben nennen; dementsprechend nennen wir im Inneren eines Körpers den Ausdruck:

$$\frac{1}{4\pi} \left(\frac{d\mathfrak{X}}{dx} + \frac{d\mathfrak{Y}}{dy} + \frac{d\mathfrak{Z}}{dz} \right)$$

die wahre räumliche Dichte und an der Grenzfläche verschiedenartiger Körper den Ausdruck:

$$\frac{1}{4\pi} \{ (\mathfrak{X}_2 - \mathfrak{X}_1) \cos n, x + (\mathfrak{Y}_2 - \mathfrak{Y}_1) \cos n, y + (\mathfrak{Z}_2 - \mathfrak{Z}_1) \cos n, z \}$$

die wahre Flächendichte der Electricität.

Eine andere mögliche und naheliegende Vertheilung von e auf die Raumelemente erhalten wir durch die Bemerkung, dass im leeren Raume Polarisationen und Kräfte identisch sind, dass wir dementsprechend also schreiben können an Stelle von (10_a):

$$(10_b) \quad \left\{ \begin{aligned} 4\pi e &= \int (X \cos n, x + Y \cos n, y + Z \cos n, z) d\omega \\ &= \int \left(\frac{dX}{dx} + \frac{dY}{dy} + \frac{dZ}{dz} \right) d\tau, \end{aligned} \right.$$

und weiterhin den Ausdruck:

$$\frac{1}{4\pi} \left(\frac{dX}{dx} + \frac{dY}{dy} + \frac{dZ}{dz} \right) d\tau$$

als den Beitrag betrachten, welchen das Raumelement $d\tau$ zu e liefert. Die so bestimmte Electricitätsmenge eines Raumelementes nennen wir die freie Electricität desselben, dementsprechend:

$$\frac{1}{4\pi} \left(\frac{dX}{dx} + \frac{dY}{dy} + \frac{dZ}{dz} \right)$$

die freie räumliche Dichte, und an Unstätigkeitsflächen:

$$\frac{1}{4\pi} \{ (X_2 - X_1) \cos n, x + (Y_2 - Y_1) \cos n, y + (Z_2 - Z_1) \cos n, z \}$$

die freie Flächendichtigkeit der Electricität. Den Unterschied zwischen der wahren und der freien Electricität nennen wir die gebundene Electricität. Unsere Bezeichnungsweise schliesst sich derjenigen üblichen Bezeichnungsweise an, welche ihren Ursprung aus der bisherigen Anschauung von dem Zustandekommen der electrischen Fernwirkungen nimmt. Nach dieser Anschauung wird ein Theil der in einen Nichtleiter eingeführten fremden oder „wahren“ Electricitätsmengen durch electrische Verschiebungen¹⁾ in den Moleculen des umgebenden Mittels „gebunden“, während der Rest „frei“ bleibt, seine Fernwirkungen nach aussen zu entfalten. Doch weicht auch in manchen Aussagen unsere Bezeichnungsweise von der üblichen ab. Da aber die letztere schwankend und nicht immer consequent ist, so war es mir nicht möglich, eine Bezeichnungsweise zu finden, welche nicht in irgend einem Falle gegen den Sprachgebrauch verstiess. Auch insofern

1) Welche nicht etwa mit unseren Polarisationen identisch sind.

schwankt die übliche Ausdrucksweise, als sie unter Electricität schlechthin ohne Unterschied bald die wahre, bald die freie Electricität versteht, sogar in wichtigen Aussagen.

Nach dem Vorangegangenen bezeichnen wir das durch 4π dividirte und über eine beliebige geschlossene Fläche erstreckte Integral:

$$\int (\mathcal{X} \cos n, x + \mathcal{Y} \cos n, y + \mathcal{Z} \cos n, z) d\omega$$

als die von dieser Fläche umschlossene wahre Electricität. Das gleiche Integral erstreckt über eine nicht geschlossene Fläche wollen wir die Zahl der diese Fläche im Sinne der positiven Normalen durchschneidenden electricischen Kraftlinien nennen. Durch diese Bezeichnung knüpfen wir an die Vorstellung Faraday's an, derzufolge die Kraftlinien Linien sind, welche in isotropen homogenen Körpern überall in Richtung der herrschenden Kraft laufen, und zwar in einer Fülle, welche der Grösse der Kraft proportional ist. Wir haben allerdings durch unsere Bezeichnung diese Vorstellung dahin vervollständigt, resp. präcisirt, dass die Kraftlinien in beliebigen Körpern überall in Richtung der Polarisirung, nicht der Kraft, laufen sollen und haben allgemein ihre Dichte der Grösse der Polarisirung, nicht der Kraft proportional gesetzt. Unsere Definitionen bringen es mit sich, dass die mit 4π multiplicirte Menge der in einem beliebigen Raume enthaltenen wahren Electricität gleich ist dem Ueberschuss der in den Raum eintretenden Kraftlinien über die austretenden. Jede Kraftlinie, welche überhaupt ein Ende findet, mündet demnach an wahrer Electricität und wir könnten die wahren Electricitäten definiren als die freien Enden der Kraftlinien. Ist ein gewisser Raum in der Nachbarschaft der Fläche, über welche unser Integral erstreckt ist, frei von wahrer Electricität, so ist der Werth des Integrales unabhängig von der besonderen Lage der Fläche innerhalb dieses Raumes und nur abhängig von der Lage der Grenzlinie der Fläche. Für diesen Fall bezeichnen wir dann den Werth des Integrales auch als die Zahl der die Umrisslinie durchsetzenden Kraftlinien, indem wir uns die in diesem Ausdruck bleibende Vieldeutigkeit, soweit nöthig, durch besondere Festsetzungen beseitigt denken.

Wir wollen weiter die Aenderung der wahren Electricität e_w in einem beliebig begrenzten Theile unseres Systems berechnen. Es möge $d\omega$ wiederum ein Element der Grenzfläche dieses Theiles sein. Wir erhalten:

$$(10c) \quad \frac{de_w}{dt} = - \int \left(\frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} + \frac{dw}{dz} \right) dt = - \int (u \cos n, x + v \cos n, y + w \cos n, z) d\omega.$$

Verläuft nun unsere Grenzfläche lediglich in solchen Körpern, für welche die λ gleich Null sind, so verschwinden an der Fläche immer noch die u, v, w , es ist also der Inhalt des umspannten Raumes an wahrer Electricität constant. Aus einem Raume, welcher vollständig von Körpern umgeben ist, für welche die λ gleich Null sind, vermag demnach die wahre Electricität durch rein electrodynamische Vorgänge nicht zu entweichen. Aus dieser Ursache nennen und nannten wir solche Körper Nichtleiter. Geht die Grenzfläche aber ganz oder theilweise durch Körper, in welchen die λ von Null verschieden sind, so ist eine Aenderung des Electricitätsgehaltes des umschlossenen Raumes durch rein electriche Bewegungen möglich; aus diesem Grunde bezeichnen wir Körper der letzteren Art als Leiter. Die Unterscheidung der Körper in Leiter und Nichtleiter bezieht sich also auf die wahre Electricität, in Hinsicht der freien Electricität können alle Körper als Leiter betrachtet werden (Verschiebungsströme). Die Menge einer Substanz kann sich in einem Raume nur mittelst Ein- und Austrittes durch die Oberfläche hindurch verändern, und zwar muss durch jedes Oberflächenelement hindurch eine bestimmte Menge der Substanz treten. Mit der Thatsache, dass durch jede geschlossene Oberfläche in der Zeiteinheit die durch unser Integral angegebene Electricitätsmenge tritt, ist die Annahme vereinbar, dass durch die Flächeneinheit jedes Oberflächenelementes die Menge:

$$u \cos n, x + v \cos n, y + w \cos n, z$$

trete. Entsprechend dieser Annahme nennen und nannten wir u, v, w die Componenten der electriche Strömung und das über eine nicht geschlossene Oberfläche genommene Integral

$$\int (u \cos n, x + v \cos n, y + w \cos n, z) d\omega$$

den diese Fläche durchfliessenden electrischen Strom. Es muss indessen hervorgehoben werden, dass selbst wenn die Stofflichkeit der Electricität zugegeben ist, die obige specielle Bestimmung ihrer Strömung in Leitern eine weitere Hypothese einschliesst. Dem gefundenen Systeme der Bewegung kann ein willkürliches, in jedem Augenblick geschlossenes Stromsystem überdeckt werden, ohne dass dadurch die Ab- oder Zunahme der Electricität in irgend einem Punkte sich änderte.

Ist ein Theil unseres Systems durch lediglich electromagnetische Vorgänge aus dem unelectrischen Zustand in seinen gegenwärtigen gelangt, oder kann er durch lediglich electromagnetische Veränderungen in den unelectrischen Zustand zurückkehren, so ist in allen Nichtleitern dieses Theiles die wahre Electricität gleich Null. Für solche Theile eines Systems treten dann also zu den allgemeinen Gleichungen noch die folgenden, mit ihnen verträglichen als Beschränkungen der zulässigen Anfangszustände hinzu:

$$\frac{d\mathfrak{X}}{dx} + \frac{d\mathfrak{Y}}{dy} + \frac{d\mathfrak{Z}}{dz} = 0$$

für das Innere der Nichtleiter;

$$(\mathfrak{X}_2 - \mathfrak{X}_1) \cos n, x + (\mathfrak{Y}_2 - \mathfrak{Y}_1) \cos n, y + (\mathfrak{Z}_2 - \mathfrak{Z}_1) \cos n, z = 0$$

für die Grenze zweier heterogener Nichtleiter.

Ganz analoge Betrachtungen wie in Hinsicht der electrischen lassen sich anstellen in Hinsicht der magnetischen Erscheinungen. Indem wir auf diese eingehen und dabei die Gleichungen (9_a) benutzen, nennen wir für das Innere eines Körpers:

$$\frac{1}{4\pi} \left(\frac{d\mathfrak{Q}}{dx} + \frac{d\mathfrak{M}}{dy} + \frac{d\mathfrak{N}}{dz} \right)$$

die wahre räumliche Dichte, an der Grenze zweier Körper den Ausdruck:

$$\frac{1}{4\pi} \{ \mathfrak{Q}_2 - \mathfrak{Q}_1 \} \cos n, x + (\mathfrak{M}_2 - \mathfrak{M}_1) \cos n, y + (\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_1) \cos n, z \}$$

die wahre Flächendichtigkeit des Magnetismus und das über einen bestimmten Theil des Raumes genommene Integral dieser Grössen den in diesem Theil enthaltenen wahren Magnetismus. Das über eine nicht geschlossene Fläche genommene Integral:

$$\int (\mathfrak{L} \cos n, x + \mathfrak{M} \cos n, y + \mathfrak{N} \cos n, z) d\omega$$

nennen wir die Zahl der durch diese Fläche, resp. den Umfang dieser Fläche tretenden magnetischen Kraftlinien. Ferner nennen wir für das Innere eines Körpers:

$$\frac{1}{4\pi} \left(\frac{dL}{dx} + \frac{dM}{dy} + \frac{dN}{dz} \right)$$

die freie räumliche Dichte, an der Grenze zweier Körper:

$$\frac{1}{4\pi} \{ (L_2 - L_1) \cos n, x + (M_2 - M_1) \cos n, y + (N_2 - N_1) \cos n, z \}$$

die freie Flächendichtigkeit des Magnetismus. Die Unterschiede zwischen Leitern und Nichtleitern fallen hier fort, da die Gleichungen (9_a) keine den u, v, w der Gleichungen (9_b) entsprechende Glieder enthalten. In Hinsicht des freien Magnetismus können alle Körper als Leiter aufgefasst werden.

Ist ein System oder ein Theil eines solchen durch lediglich electromagnetische Vorgänge aus dem unmagnetischen Zustand hervorgegangen oder kann es durch solche Vorgänge in denselben zurücksinken, so gelten für dies System oder diesen Theil des Systems die Gleichungen:

$$\frac{d\mathfrak{L}}{dx} + \frac{d\mathfrak{M}}{dy} + \frac{d\mathfrak{N}}{dz} = 0$$

für das Innere der Körper und:

$$(\mathfrak{L}_2 - \mathfrak{L}_1) \cos n, x + (\mathfrak{M}_2 - \mathfrak{M}_1) \cos n, y + (\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_1) \cos n, z = 0$$

für die Grenzflächen heterogener Körper, welche Gleichungen zu den allgemeinen als mit diesen verträgliche Bestimmungen über die möglichen Anfangszustände hinzutreten.

11. Erhaltung der Energie.

Es bezeichne S die electromagnetische Energie eines Raumes τ , welcher durch die Oberfläche ω begrenzt wird. Wir berechnen die Aenderung von S , indem wir die Gleichungen (9_a) und (9_b) multipliciren sämmtlich mit $(1/4\pi A) d\tau$, alsdann der Reihe nach mit L, M, N, X, Y, Z , alles addiren und integriren über den Raum τ . Wir erhalten:

$$(11_a) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{dS}{dt} &= \frac{1}{4\pi A} \int \{ (NY - MZ) \cos n, x + (LZ - NX) \cos n, y \\ &\quad + (MX - LY) \cos n, z \} d\omega - \int (uX + vY + wZ) d\tau. \end{aligned} \right.$$

Erstrecken wir den Raum τ über ein vollständiges electromagnetisches System, d. h. bis zu einer Fläche an welcher die Kräfte verschwinden, so wird unsere Gleichung:

$$\frac{dS}{dt} = - \int (uX + vY + wZ) d\tau.$$

Die Erhaltung der Energie verlangt demnach, dass in jedem System, welches der Einwirkung von aussen nicht unterliegt, in der Zeiteinheit ein Energiebetrag von der Grösse des rechts stehenden Integrals in anderer als electromagnetischer Form auftritt. Die Erfahrung genügt dieser Forderung, sie belehrt uns weitergehend, dass jedes einzelne Raumelement $d\tau$ zum Gesamtbetrage der umgesetzten Energie den Beitrag $(uX + vY + wZ) d\tau$ liefert und zeigt uns, in welchen neuen Formen diese Energie auftritt. Allerdings leistet dieses die Erfahrung genau gesprochen nicht allgemein, sondern einstweilen nur in Hinsicht der folgenden besonderen Fälle. Im Innern eines homogenen isotropen Leiters nimmt die in der Zeiteinheit und Volumeinheit auftretende Energiemenge nach der Theorie sowohl als nach der Erfahrung die Form an:

$$\lambda(X^2 + Y^2 + Z^2) = \frac{1}{\lambda}(u^2 + v^2 + w^2),$$

sie ist stets positiv und entspricht einer Wärmeentwicklung — der Joule'schen Wärme. An der Grenze zweier homogenen isotropen Körper nimmt in der Uebergangsschicht die in der Volumeinheit auftretende Energiemenge die Form an $uX' + vY' + wZ'$; eine Integration über die ganze Dicke der Uebergangsschicht ergibt daraus für die in der Flächeneinheit der Grenze auftretende Energiemenge den Betrag:

$$(u \cos n, x + v \cos n, y + w \cos n, z) \cdot \varphi_{1,2},$$

welchen Ausdruck ebenfalls die Erfahrung bestätigt. Es kann dieser Ausdruck positiv oder negativ sein, er kann einem Verschwinden oder Entstehen fremder Energieformen entsprechen. Entweder ist die umgesetzte fremde Energie hier gleichfalls Wärme — Peltier'sche Wärme —; in diesem Falle bezeichnen wir die thätigen electromotorischen Kräfte als thermoelectrische. Oder es wird neben Wärme auch chemische Energie umgesetzt, in diesem Falle bezeichnen wir die Kräfte als electrochemische. Fassen wir nunmehr einen

beliebig begrenzten Theil unseres Systems ins Auge und berechnen die Zunahme der gesammten Energie dieses Theiles, also der Grösse:

$$\frac{dS}{dt} + \int (uX + vY + wZ) d\tau,$$

so finden wir nach dem vorigen diese Zunahme gleich einem über die Oberfläche des Raumes genommenen Integral. Die Aenderung des Energievorrathes dieses und damit eines jeden Raumes wird also richtig berechnet, wenn wir annehmen, die Energie trete nach Art einer Substanz durch die Oberfläche ein, und zwar in solcher Fülle, dass durch die Flächeneinheit einer jeden Oberfläche die Menge:

$$\frac{1}{4\pi A} \{ (NY - MZ) \cos n, x + (LZ - NX) \cos n, y \\ + (MX - LY) \cos n, z \}$$

tritt. Eine geometrische Discussion dieses Ausdrucks ergibt, dass unsere Annahme identisch ist mit der Aussage, die Energie bewege sich überall in einer Richtung, welche auf den Richtungen der magnetischen und der electricischen Kraft senkrecht steht und in solcher Fülle, dass in dieser Richtung in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit eine Menge trete gleich dem Product der beiden Kräfte, dem Sinus des eingeschlossenen Winkels und dem Factor $1/4\pi A$. Es ist dies die höchst bemerkenswerthe Theorie des Hrn. Poynting über die Bewegung der Energie im electromagnetischen Felde.¹⁾ Bei Beurtheilung der physikalischen Bedeutung derselben muss erstens hervorgehoben werden, dass die Zerlegung unseres Oberflächenintegrals in seine Elemente eine hypothetische war, und dass das Ergebniss derselben nicht immer ein wahrscheinliches ist. Ruht ein Magnet dauernd neben einem electricisirten Körper, so muss zufolge dieses Resultats die Energie der Nachbarschaft sich in beständiger Bewegung befinden, allerdings in geschlossenen Bahnen. Ein grösseres Bedenken scheint mir in der Frage zu liegen, wie weit bei unseren gegenwärtigen Kenntnissen von der Energie die Localisation derselben und ihre Verfolgung von Punkt zu Punkt überhaupt Sinn und Bedeutung hat. Derartige

1) J. H. Poynting, Phil. Trans. 2. p. 343. 1884.

Betrachtungen sind noch nicht durchgeführt bei den einfachsten Energieumsätzen der gewöhnlichen Mechanik; es ist daher die Frage noch unerledigt, ob und in welchem Umfange der Begriff der Energie eine solche Behandlungsweise zulässt.

12. Pönderomotorische Kräfte.

Die mechanischen Kräfte, welche wir im electromagnetisch gestörten Felde zwischen den ponderablen Körpern wahrnehmen, sehen wir an als die Resultanten mechanischer Druckkräfte, welche durch das Vorhandensein der electromagnetischen Störungen im Aether und in den übrigen Körpern wachgerufen werden. Zufolge dieser Anschauung sind die auf einen ponderablen Körper wirkenden magnetischen Kräfte vollständig bestimmt durch den electromagnetischen Zustand seiner unmittelbaren Umgebung, ohne dass es darauf ankäme, welche Ursachen weiterhin diesen Zustand hervorgerufen haben. Wir setzen ferner voraus, dass die unterstellten Druckkräfte von solcher Art sind, dass sie keine Resultanten ergeben, welche das Innere des Aethers selbst in Bewegung zu setzen streben. Ohne diese Voraussetzung wäre unser System nothwendig unrichtig oder doch unvollständig, denn ohne sie könnte man von electromagnetischen Kräften im ruhenden Aether allgemein gar nicht reden. Eine nothwendige Folge dieser Voraussetzung ist es, dass die an den ponderablen Körpern zu beobachtenden mechanischen Kräfte dem Princip der Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung genügen.

Es fragt sich nun, ob sich Druckkräfte angeben lassen, welche diesen Anschauungen entsprechen und geeignet sind, die wirklich beobachteten Resultanten zu ergeben. Maxwell und in allgemeinerer Form von Helmholtz haben Formen der Druckkräfte angegeben, welche allen Ansprüchen genügen für statische und stationäre Zustände. Aber für den allgemeinen veränderlichen Zustand als gültig angenommen, würden diese Drucke das Innere des Aethers selbst in Bewegung setzen. Wir nehmen deshalb an, dass die vollständigen Formen noch nicht gefunden seien, vermeiden es, bestimmte Angaben über die Grösse der Drucke zu machen und ziehen es vor, die ponderomotorischen Kräfte abzuleiten mit Hülfe der

Voraussetzungen, welche wir bereits angegeben haben, mit Hülfe des Principis von der Erhaltung der Energie und mit Hülfe der folgenden Erfahrungsthatsache: Werden die ponderablen Körper eines electricisch oder magnetisch erregten Systems, welches dem statischen Zustand stets unendlich nahe bleibt, gegen einander bewegt und gleichzeitig die in jedem Element der Körper befindliche Menge der wahren Electricität und des wahren Magnetismus als unveränderlich und an dem Elemente haftend behandelt, so findet die zur Bewegung der Körper verbrauchte mechanische Arbeit ihre einzige Compensation in der Vermehrung der electromagnetischen Energie des Systems, ist also dieser gleich.

Es bleibt die Frage offen, ob sich überhaupt Formen der Druckkräfte angeben lassen, welche den von uns gestellten Anforderungen allgemein und genau genügen. Sollte dies nicht der Fall sein, so enthält die Gesamtheit unserer Voraussetzungen einen inneren Widerspruch, welcher durch eine Correction an einer oder an mehreren dieser Voraussetzungen gehoben werden muss. Die erforderlichen Verbesserungen sind aber jedenfalls von solcher Art, dass sie in keiner der bisher beobachteten Erscheinungen ihre Wirkung geltend machen. Im übrigen ist hervorzuheben, dass, wenn sich hier eine Lücke in unserer Theorie findet, dies nicht eine Lücke in den Grundlagen, sondern eine solche in den Ausläufern der Theorie ist. Denn die erregten mechanischen Kräfte sind von unserem Standpunkte aus eine secundäre Folgeerscheinung der electromagnetischen Kräfte; wir könnten die Theorie der letzteren behandeln, ohne die ersteren auch nur zu erwähnen, wie wir denn auch alle übrigen minder wichtigen Folgeerscheinungen des electromagnetischen Zustandes von der Besprechung ausgeschlossen haben.

B. Ableitung der Erscheinungen aus den Grundgleichungen.

Wir theilen die durch unsere Gleichungen dargestellten Erscheinungen ein in statische, stationäre und dynamische. Damit eine Erscheinung zu den statischen oder stationären rechne, ist nöthig, dass sie keine Aenderungen der electricen und magnetischen Kräfte mit der Zeit bedinge, dass also die linken Seiten der Gleichungen (9_a) und (9_b) ver-

schwinden. Damit eine Erscheinung weitergehend als eine statische bezeichnet werde, ist ausserdem nöthig, dass sie überhaupt nicht von Aenderungen in der Zeit begleitet werde, dass also insbesondere durch sie kein dauernder Energieumsatz in andere Formen bedingt werde. Hierfür ist die hinreichende und nothwendige Bedingung, dass auch die Grössen u , v , w in den Gleichungen (9_a) und (9_b) verschwinden.

Statische Erscheinungen.

Wenn in den Gleichungen (9_a) und (9_b) die linken Seiten und die u , v , w verschwinden, so zerfällt das System in zwei voneinander unabhängige Systeme, von welchen das eine nur die electrischen, das andere nur die magnetischen Kräfte enthält. Wir erhalten so zwei Gruppen von Problemen, von denen die eine als Electrostatik, die andere als Lehre vom ruhenden Magnetismus bezeichnet zu werden pflegt.

13. Electrostatik.

Vom Auftreten der electromotorischen Kräfte sehen wir in diesem Abschnitt ab, weil, wenn dieselben das Zustandekommen des statischen Zustandes überhaupt gestatten, ihre Wirkung zu schwach ist, um in den interessirenden Problemen in Betracht zu kommen. Hiernach müssen alsdann in den Leitern, woselbst die λ nicht verschwinden, die Kräfte XYZ verschwinden. In den Nichtleitern nehmen die Gleichungen (9_a) die Form an:

$$(13_a) \quad \frac{dZ}{dy} - \frac{dY}{dz} = \frac{dX}{dz} - \frac{dZ}{dx} = \frac{dY}{dx} - \frac{dX}{dy} = 0.$$

Die Kräfte besitzen demnach ein Potential φ , dessen negativen Differentialquotienten sie gleich gesetzt werden können. Da die Kräfte überall endlich sind, ist φ überall stetig, es kann auch durch die Leiter hindurch fortgesetzt werden und ist alsdann in diesen als constant zu betrachten. An einer Grenzfläche setzen sich die zur Grenzfläche tangentialen Differentialquotienten von φ stetig durch die Fläche fort. Bezeichnet im übrigen e_f die räumliche Dichte der freien Electricität, so genügt nach Abschnitt 10 das Potential φ überall im Raume der Gleichung $\Delta\varphi = -4\pi e_f$, welche im

freien Aether die Form $\Delta\varphi = 0$ annimmt, und deren sinn-
gemässe Umformung für die Trennungsfläche heterogener
Körper daselbst die Bedingung ergibt:

$$\left(\frac{d\varphi}{dn}\right)_2 - \left(\frac{d\varphi}{dn}\right)_1 = -4\pi e'_f,$$

unter e'_f die Flächendichtigkeit der freien Electricität ver-
standen. Aus der Gesammtheit dieser Bedingungen folgt
für φ der bis auf eine willkürlich bleibende Constante ein-
deutig bestimmte Werth $\varphi = \int (e_f/r) d\tau$, das Integral über
den ganzen Raum, unter sinngemässer Berücksichtigung der
Grenzflächen erstreckt. Bei gleicher Vertheilung des Poten-
tials und der Kräfte in verschiedenen Nichtleitern sind also
die freien Electricitäten die gleichen. Die entsprechenden
Mengen der wahren Electricitäten aber sind verschieden und
stehen für das Innere zweier homogener Nichtleiter im Ver-
hältniss der Dielectricitätsconstanten. Die Bedingung dafür,
dass die Dichtigkeit der wahren Electricität im Inneren der
Nichtleiter gegebene Werthe e_w habe, ist, wenn wir uns für
den Augenblick auf isotrope Körper beschränken:

$$\frac{d}{dx} \left(\epsilon \frac{d\varphi}{dx} \right) + \frac{d}{dy} \left(\epsilon \frac{d\varphi}{dy} \right) + \frac{d}{dz} \left(\epsilon \frac{d\varphi}{dz} \right) = -4\pi e_w,$$

welche an der Grenze zweier isotroper Körper die Form
annimmt:

$$\epsilon_2 \left(\frac{d\varphi}{dn} \right)_2 - \epsilon_1 \left(\frac{d\varphi}{dn} \right)_1 = -4\pi e'_w,$$

unter e'_w die Flächendichte der wahren Electricität verstanden.

Werfen wir noch unser Augenmerk auf den Energie-
vorrath eines electrostatischen Systems. Wir erhalten den-
selben der Reihe nach in den Formen:

$$\begin{aligned} \frac{1}{8\pi} \int (\mathfrak{X}X + \mathfrak{Y}Y + \mathfrak{Z}Z) d\tau &= -\frac{1}{8\pi} \int \left(\mathfrak{X} \frac{d\varphi}{dx} + \mathfrak{Y} \frac{d\varphi}{dy} + \mathfrak{Z} \frac{d\varphi}{dz} \right) d\tau \\ &= \frac{1}{8\pi} \int \varphi \left(\frac{d\mathfrak{X}}{dx} + \frac{d\mathfrak{Y}}{dy} + \frac{d\mathfrak{Z}}{dz} \right) d\tau = \frac{1}{2} \int \varphi e_w d\tau = \frac{1}{2} \iint \frac{e_w e_f}{r} d\tau d\tau. \end{aligned}$$

Die Integrationen sind dabei über allen Raum erstreckt
gedacht, in welchem electricische Störungen vorkommen, also
bis zu Grenzen, an welchen die Störungen verschwinden, und
die sinngemässe Umformung der Integrale an den Grenz-
flächen ist stillschweigend unterstellt. Die Zunahme, welche
ein jeder dieser Ausdrücke erleidet, wenn bei eintretender

Bewegung der ponderablen Körper die an den Körper-elementen haftenden Mengen der wahren Electricität constant bleiben, ist nach Abschnitt 12 gleich der von den mechanischen Kräften bei dieser Bewegung geleisteten Arbeit. Besteht also unser System aus zwei Electricitätsmengen E_1 und E_2 , welche im Aether in einem gegen ihre eigenen Dimensionen sehr grossen Abstand R voneinander sich befinden, so vermindert sich bei Vermehrung des Abstandes beider um dR die electriche Energie des Raumes um:

$$\frac{1}{2} (E_1 E_2 + E_2 E_1) \frac{dR}{R^3},$$

der Ausdruck $E_1 E_2 / R^2$ stellt also die mechanische Kraft dar, mit welcher beide Electricitäten sich voneinander zu entfernen trachten. Das Coulomb'sche Gesetz, welches in den älteren Theorien den Ausgangspunkt aller Betrachtungen bildete, erscheint jetzt als ein entferntes Endresultat.

In Hinsicht der allgemeinen Bestimmung der ponderomotorischen Kräfte müssen wir uns hier begnügen, darauf hinzuweisen, dass die letzten beiden für die Energie erlangten Ausdrücke dieselben sind, deren Aenderung auch nach der gewöhnlichen Electrostatik die bei der Bewegung der Körper geleistete Arbeit ergibt, und daraus zu folgern, dass wir aus den Aenderungen dieser Ausdrücke dieselben Kräfte berechnen werden, von welchen die gewöhnliche Electrostatik ausgeht und welche an der Erfahrung geprüft sind. Insbesondere wird sich zeigen lassen, dass auf ein Körperelement, welches die Menge e an wahrer Electricität enthält, die mechanischen Kraftcomponenten eX, eY, eZ einwirken. Wir kommen dadurch auf die Aussagen zurück, durch deren Hülfe wir zuerst die electriche Kräfte einführten.

14. Ruhender Magnetismus.

Die Gleichungen, welche die Componenten ruhender magnetischer Kräfte verbinden, sind die gleichen, welche zwischen den Componenten ruhender electriche Kräfte obwalten. Alle Bemerkungen des vorigen Abschnittes lassen sich daher hier unter entsprechender Aenderung der Bezeichnungen wiederholen. Wenn gleichwohl die in diesem Gebiet interessirenden Probleme sich auch in mathematischer Beziehung

von denen der Electrostatik unterscheiden, so liegt das vorzugsweise an folgenden Gründen:

1) Es fällt hier die Classe der als Leiter zu bezeichnenden Körper fort.

2) In allen Körpern, mit Ausnahme solcher, welche permanenten oder remanenten Magnetismus zeigen, kommt wahrer Magnetismus nicht vor. Im Inneren derartiger Körper, sofern sie isotrop sind, gilt daher für das magnetische Potential ψ nothwendig stets die Gleichung:

$$\frac{d}{dx} \left(\mu \frac{d\psi}{dx} \right) + \frac{d}{dy} \left(\mu \frac{d\psi}{dy} \right) + \frac{d}{dz} \left(\mu \frac{d\psi}{dz} \right) = 0,$$

welche an der Grenze derartiger Körper übergeht in die Gleichung:

$$\mu_2 \left(\frac{d\psi}{dn} \right)_2 - \mu_1 \left(\frac{d\psi}{dn} \right)_1 = 0.$$

Etwas verwickeltere, aber leicht angebbare Gleichungen gelten für das Innere und die Grenzen krystallinischer Körper und kommen in Betracht, wenn wir die Erscheinungen der sogenannten Magnetkrystallkraft behandeln wollen.

3) Während die Dielectricitätsconstante aller bekannten Körper grösser als Eins ist, ist die Magnetisirungsconstante für viele Körper auch kleiner als Eins. Solche Körper bezeichnen wir als diamagnetische, im Gegensatz dazu die übrigen als paramagnetische. Die freie magnetische Dichte an der Oberfläche eines an den leeren Raum grenzenden isotropen Körpers ist gleich dem $(1-\mu)$ fachen der im Inneren des Körpers normal zur Oberfläche gerichteten Kraft. Bei gleichem Sinn der Kraft ist also das Vorzeichen der Belegung eines diamagnetischen Körpers demjenigen der Belegung eines paramagnetischen Körpers entgegengesetzt.

Die Lehre vom ruhenden Magnetismus gewinnt ferner ein besonderes Ansehen durch den Umstand, dass gerade die in Hinsicht der magnetischen Erscheinungen wichtigsten Körper, Eisen- und Stahlsorten, sich der Theorie nur in ganz roher Annäherung fügen. Diese Körper zeigen permanenten und remanenten Magnetismus, es ist also in ihnen die Polarisation des ponderablen Stoffes theilweise unabhängig von der herrschenden Kraft, und also der magnetische Zustand nicht vollständig durch eine einzige Richtungsgrösse

zu definiren. Da ausserdem die Beziehungen zwischen der Kraft und den durch sie bewirkten Störungen keine linearen sind, so treten diese Körper aus doppeltem Grunde aus dem Rahmen der gegenwärtigen Theorie heraus. Um sie nicht ganz von der Betrachtung ausschliessen zu müssen, ersetzen wir sie durch den jedesmal nächststehenden zweier Idealkörper, des vollkommen weichen Eisens oder des vollkommen harten Stahles. Ersteres definiren wir als einen Körper, welcher unseren Gleichungen folgt, und für welchen μ einen sehr grossen Werth hat. Indem wir diesen Werth je nach der Natur des behandelten Problems verschieden wählen, erzielen wir eine weitere Annäherung. Den vollkommen harten Stahl definiren wir als einen unseren Gleichungen folgenden Körper von der Magnetisirungsconstanten Eins, in dessen Innern wahrer Magnetismus vorkommen kann in beliebiger Vertheilung, jedoch so, dass die Gesamtmenge des in jedem Stahlstück vorhandenen wahren Magnetismus wiederum von Null nicht abweicht.

Stationäre Zustände.

Für den Zustand der stationären Bewegungen gelten in den Nichtleitern die gleichen Bedingungen, wie für den statischen Zustand; in den Leitern, welche wir in diesem Abschnitt der Einfachheit halber als isotrop voraussetzen, nehmen die in Betracht kommenden Gleichungen (9_a), (9_b), (9_c) die Form an:

$$(15_a) \quad \begin{cases} \frac{dZ}{dy} - \frac{dY}{dz} = 0, \\ \frac{dX}{dz} - \frac{dZ}{dx} = 0, \\ \frac{dY}{dx} - \frac{dX}{dy} = 0; \end{cases} \quad (15_b) \quad \begin{cases} \frac{dM}{dz} - \frac{dN}{dy} = 4\pi Au, \\ \frac{dN}{dx} - \frac{dL}{dz} = 4\pi Av, \\ \frac{dL}{dy} - \frac{dM}{dx} = 4\pi Aw. \end{cases}$$

$$(15_c) \quad u = \lambda(X - X'), \quad v = \lambda(Y - Y'), \quad w = \lambda(Z - Z').$$

Differenziren wir die Gleichungen (15_b) beziehungsweise nach x, y, z und addiren sie, so folgt:

$$(15_d) \quad \frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} + \frac{dw}{dz} = 0,$$

welche Gleichung an Flächen, an welchen sich die Strömungen sprungweise ändern, die Form annimmt:

$$(15_e) \quad (u_2 - u_1) \cos n, x + (v_2 - v_1) \cos n, y + (w_2 - w_1) \cos n, z = 0.$$

Fügen wir die Gleichungen (15_d) und (15_e) den Gleichungen (15_a) und (15_c) hinzu, so erhalten wir ein System, welches lediglich die electrischen Kräfte enthält. Dasselbe kann ohne Rücksicht auf die magnetischen Kräfte behandelt werden und gibt uns die Theorie der Stromvertheilung. Sind die Componenten u, v, w der Strömung gefunden, so ergibt uns weiter die Behandlung der Gleichungen (15_b) die von diesen Strömungen ausgeübten magnetischen Kräfte.

15. Vertheilung stationärer Ströme.

Es erhellt aus den Gleichungen (15_a), dass die Kräfte auch im Inneren der durchströmten Leiter noch als die negativen Differentialquotienten einer Function φ , des Potentials, dargestellt werden können, welches durch die Bedingung bestimmt ist, dass überall sein muss:

$$(15_f) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{d}{dx} \left(\lambda \frac{d\varphi}{dx} \right) + \frac{d}{dy} \left(\lambda \frac{d\varphi}{dy} \right) + \frac{d}{dz} \left(\lambda \frac{d\varphi}{dz} \right) &= - \frac{d}{dx} (\lambda X') \\ &\quad - \frac{d}{dy} (\lambda Y') - \frac{d}{dz} (\lambda Z'). \end{aligned} \right.$$

An der Grenzfläche zweier heterogener Leiter nimmt diese Gleichung die Form an:

$$(15_g) \quad \left\{ \begin{aligned} \lambda_2 \left(\frac{d\varphi}{dn} \right)_2 - \lambda_1 \left(\frac{d\varphi}{dn} \right)_1 &= - (\lambda_2 X'_2 - \lambda_1 X'_1) \cos n, x \\ - (\lambda_2 Y'_2 - \lambda_1 Y'_1) \cos n, y - (\lambda_2 Z'_2 - \lambda_1 Z'_1) \cos n, z, \end{aligned} \right.$$

also an der Grenze eines Leiters gegen einen Nichtleiter die Form:

$$(15_h) \quad \frac{d\varphi}{dn} = - X' \cos n, x - Y' \cos n, y - Z' \cos n, z.$$

Zu diesen Grenzbedingungen kommt noch in solchen Grenzflächen, in welchen die electromotorischen Kräfte unendlich werden, nach Abschnitt 8 die weitere Bedingung hinzu:

$$(15_i) \quad \left\{ \begin{aligned} \varphi_1 - \varphi_2 &= \int (X' \cos n, x + Y' \cos n, y + Z' \cos n, z) dn, \\ &= \int (X' \cos n, x + Y' \cos n, y + Z' \cos n, z) \tilde{z} dn, \\ &= \varphi_{1,2}. \end{aligned} \right.$$

Die Gesamtheit dieser Bedingungen bestimmt φ eindeutig für das ganze Innere der Leiter bis auf eine Constante, welche von den Zuständen ausserhalb der Leiter abhängig bleibt. Für homogene Leiter nehmen die Gleichungen (15₀) bis (15₁) die einfacheren Gestalten an:

$$(15_k) \left\{ \begin{array}{l} \Delta \varphi = 0 \text{ für das Innere der Leiter,} \\ \lambda_1 \left(\frac{d\varphi}{dn} \right)_1 = \lambda_2 \left(\frac{d\varphi}{dn} \right)_2 \text{ für die Grenze zweier Leiter,} \\ \frac{d\varphi}{dn} = 0 \text{ für die Grenze gegen einen Nichtleiter,} \\ \varphi_1 - \varphi_2 = \varphi_{1,2} \text{ an einer electromotorisch wirksamen} \\ \text{Grenzfläche.} \end{array} \right.$$

Die so erlangten Gleichungen gestatten die unmittelbare Anwendung auf Probleme der Stromvertheilung in dreifach ausgedehnten Körpern. Ihre Anwendung auf die Strömung in flächenförmig ausgedehnten Leitern oder auf lineare Stromträger ist leicht und ergibt die Definition des Widerstandes, das Ohm'sche Gesetz für geschlossene Strombahnen, die Kirchhoff'schen Sätze für beliebige Verzweigungen, sowie die übrigen allgemeinen Sätze über die Vertheilung stationärer Ströme.

16. Magnetische Kräfte stationärer Ströme.

Um zunächst überall aus den nunmehr bekannten Stromcomponenten u, v, w die durch sie hervorgerufenen Kräfte L, M, N zu bestimmen, führen wir als Hilfsgrössen die sogenannten Componenten des Vectorpotentials ein, indem wir setzen:

$$U = \int \frac{u}{r} d\tau, \quad V = \int \frac{v}{r} d\tau, \quad W = \int \frac{w}{r} d\tau.$$

Die Integrale sind über den ganzen Raum zu erstrecken; infolge der Bedingungen des stationären Zustandes wird dabei:

$$\frac{dU}{dx} + \frac{dV}{dy} + \frac{dW}{dz} = 0.$$

Wir setzen nun:

$$(16_a) \quad \left\{ \begin{array}{l} L = A \left(\frac{dV}{dz} - \frac{dW}{dy} \right), \quad M = A \left(\frac{dW}{dx} - \frac{dU}{dz} \right), \\ N = A \left(\frac{dU}{dy} - \frac{dV}{dx} \right). \end{array} \right.$$

Diese L , M , N sind Lösungen der Gleichungen (15_b) und genügen der Gleichung:

$$\frac{dL}{dx} + \frac{dM}{dy} + \frac{dN}{dz} = 0.$$

Wenn sich also auch die wirklich vorhandenen Kräfte von ihnen unterscheiden können, so genügen doch die Unterschiede beider den Bedingungen für die Kräfte ruhender Magnetismen, und können als von solchen herrührend angesehen werden, wobei nicht ausgeschlossen ist, dass diese Magnetismen ihrerseits wiederum durch die Strömungen veranlasst seien. Sind aber insbesondere ruhende Magnetismen nicht vorhanden, so stellen die angegebenen Formen die vorhandenen magnetischen Kräfte vollständig dar.

Haben wir es nur mit linearen Stromleitern zu thun, in welchen die Stromstärke i herrscht, so treten in den Werthen der U , V , W an Stelle der Ausdrücke $u d\tau$, $v d\tau$, $w d\tau$ die Ausdrücke $i dx$, $i dy$, $i dz$, wobei dx , dy , dz die Projectionen des Elementes ds der Strombahn auf die drei Axen sind, und die Integrationen alsdann längs der Stromwege um deren ganzen Umfang genommen werden müssen. Wollen wir die magnetischen Kräfte der gesammten Strömung als die Summen der Wirkungen der einzelnen Stromelemente ansehen, so gibt eine ihren Resultaten nach zulässige Zerlegung unserer Integrale für die Wirkung des Stromelementes $i dx$ auf den Punkt $x' y' z'$, wenn wir zur Vereinfachung der Formeln das Element in den Nullpunkt und den Punkt $x' y' z'$ in die xy -Ebene bringen:

$$L = 0, \quad M = 0, \quad N = A i dx \cdot \frac{d}{dy} \frac{1}{r} = - \frac{A i dx}{r^2} \cdot \frac{y}{r},$$

welche Formeln der Ampère'schen Regel und dem Biot-Savart'schen Gesetz Ausdruck verleihen.

Die gefundenen Werthe der Kräfte müssen zufolge der Gleichungen (15_b) überall da, wo die u , v , w verschwinden, also überall ausserhalb der durchströmten Leiter ein Potential ψ besitzen, dessen negativen Differentialquotienten wir sie gleich setzen können. Rühren die Kräfte nur her von einer einzigen geschlossenen linearen Strombahn, so kann dies Potential dargestellt werden in der Form:

$$(16_b) \quad \psi = -Ai \int \frac{d}{dn} \frac{1}{r} d\omega + \text{constans},$$

worin $d\omega$ das Element einer beliebigen durch die Strombahn gelegten Fläche, n die Normale dieser Fläche bedeutet und die Integration über den ganzen von der Strombahn begrenzten Bereich der Fläche zu erstrecken ist. Als positiv ist dabei diejenige Seite der Fläche gerechnet, von welcher aus gesehen der positiv gerechnete Strom im Sinne der Drehung des Uhrzeigers fliesst. Durch bekannte Integraltransformationen werden nämlich die negativen Differentialquotienten des angegebenen Ausdruckes überall in die für L , M , N gefundenen Formen gebracht, diese Differentialquotienten sind also überall ausser in der Strombahn selbst endlich und stätig, und wenn auch das in ψ enthaltene Integral an der Fläche ω unstätig wird, so kann dem ganzen ψ nichtsdestoweniger die erforderliche Stätigkeit verliehen werden, indem wir die darin enthaltene Constante als unendlich vieldeutig betrachten und jedesmal einen um $4\pi Ai$ geänderten Werth derselben benutzen, sobald wir die Fläche ω durchschreiten. Das Potential wird dadurch selbst unendlich vieldeutig und ändert sich um $4\pi Ai$, sobald wir nach einmaliger Umkreisung der Strombahn zum Ausgangspunkte zurückkehren.

Dem Integraalausdruck, welcher in ψ vorkommt, können verschiedene Deutungen untergelegt werden. Er kann zunächst betrachtet werden als das Potential einer magnetischen Doppelschicht. Durch Verfolg dieser Auffassung gelangen wir zu der Ampère'schen Theorie des Magnetismus. Es kann andererseits mit Gauss der Werth jenes Integrales in einem bestimmten Punkte gedeutet werden als der sphärische Winkel, unter welchem, von dem Punkte aus gesehen, die Strombahn erscheint. Von hieraus ergibt uns ein leichter Uebergang die Richtigkeit der Aussage: es stelle jenes Integral für einen Punkt die Zahl der Kraftlinien dar, welche ein in dem Punkte aufgestellter Einheitspol durch die Strombahn sendet. Das ganze Potential, einschliesslich seiner Vieldeutigkeit, kann hieran anknüpfend gedeutet werden durch die Aussage: es sei die Differenz seiner Werthe in zwei

Punkten gleich der mit Ai multiplicirten Zahl der Kraftlinien, welche in bestimmter Richtung die Strombahn durchschneiden, wenn ein Einheitspol auf beliebigem Wege aus dem einen Punkte in den anderen übergeführt wird.

Die letztgenannte Deutung ist von unserem Standpunkte aus die angemessenste, auch erlaubt sie uns unter Berufung auf die Lehren der Abschnitte 12 und 14 die folgenden Schlüsse aneinander zu reihen. Erstens: Die mechanische Arbeit, welche geleistet werden muss, um einen Magnetpol oder auch ein System unveränderlicher Magnetismen in der Nähe eines constant gehaltenen linearen Stromes zu verschieben, ist gleich der Zahl der Kraftlinien des Magnetpols oder des magnetischen Systemes, welche bei der Bewegung die Strombahn in bestimmter Richtung durchschneiden, multiplicirt mit der Stromstärke und der Constanten A . Zweitens: Die mechanische Arbeit, welche geleistet werden muss, um einen constant gehaltenen Strom in einem beliebigen magnetischen Felde zu verschieben, ist gleich der Zahl der Kraftlinien, welche bei der Verschiebung von der Strombahn durchschnitten werden, multiplicirt mit der Stärke des Stromes und der Constanten A . Endlich also im Besonderen: Die mechanische Arbeit, welche geleistet werden muss, um einen constant gehaltenen Strom 1 in der Nähe eines constant gehaltenen Stromes 2 zu verschieben, ist gleich der Zahl der magnetischen Kraftlinien der Strombahn 2, welche von der Strombahn 1 bei der Bewegung durchschnitten werden, multiplicirt mit der Stromstärke in 1 und der Constanten A . Mit dem gleichen Rechte ist diese Arbeit auch gleich der Zahl der Kraftlinien des Stromes 1, welche bei der Verschiebung die Strombahn 2 durchschneiden, multiplicirt mit der Stromstärke in 2 und der Constanten A . Beide Aussagen führen zu dem gleichen Resultat; wir beweisen dies, indem wir das Product aus der Intensität der einen Strombahn und der Zahl der sie durchsetzenden Kraftlinien der anderen Strombahn durch einen in Hinsicht beider symmetrischen Ausdruck darstellen. Beziehen sich nämlich die Bezeichnungen i, ds auf die Strombahn 1; $i', ds', U', V', W', L', M', N'$ auf die Strombahn 2, so ist die mit Ai multiplicirte Zahl der Kraftlinien von 2, welche 1 durchsetzen, gleich:

$$\begin{aligned}
 & A i \int (L' \cos n, x + M' \cos n, y + N' \cos n, z) d\omega \\
 &= A^2 i \int \left\{ \left(\frac{dV'}{dz} - \frac{dW'}{dy} \right) \cos n, x + \left(\frac{dW'}{dx} - \frac{dU'}{dz} \right) \cos n, y \right. \\
 &\quad \left. + \left(\frac{dU'}{dy} - \frac{dV'}{dx} \right) \cos n, z \right\} d\omega \\
 &= -A^2 i \int (U' \cos s, x + V' \cos s, y + W' \cos s, z) ds \\
 &= -A^2 i i' \int \int \frac{\cos s, x \cos s', x + \cos s, y \cos s', y + \cos s, z \cos s', z}{r} ds ds' \\
 &= -A^2 i i' \int \int \frac{\cos \varepsilon}{r} ds ds',
 \end{aligned}$$

worin ε den Winkel bezeichnet, welchen die beiden Stromelemente im Raum miteinander bilden. Der erlangte Ausdruck ist symmetrisch in Bezug auf beide Strombahnen. Man weiss, dass in der That die Aenderungen dieses Ausdruckes, des mit $A^2 i i'$ multiplicirten Neumann'schen Potentials der einen Strombahn auf die andere die zur gegenseitigen Verschiebung geschlossener Ströme erforderliche Arbeit und daraus die zwischen den ruhenden Strömen auftretenden ponderomotorischen Kräfte ergeben. Man weiss auch, dass diese Aussage Alles enthält, was man in Hinsicht der zwischen Strömen auftretenden ponderomotorischen Kräfte mit Sicherheit behaupten kann.

Wir berechnen noch die magnetische Energie eines Raumes, in welchem die stationären Stromcomponenten u, v, w und die unveränderlichen magnetischen Dichten m vertheilt sind, unter der beschränkenden Voraussetzung, dass sich magnetisirbare Körper in dem Raume nicht vorfinden. Bezeichnen wir mit ψ das Potential der Magnetismen m , so erhalten wir die Energie successive in den Formen:

$$(16e) \left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{8\pi} \int (L^2 + M^2 + N^2) d\tau \\ &= \frac{A}{8\pi} \int \left\{ L \left(\frac{dV}{dz} - \frac{dW}{dy} - \frac{1}{A} \frac{d\psi}{dx} \right) + M \left(\frac{dW}{dx} - \frac{dU}{dz} - \frac{1}{A} \frac{d\psi}{dy} \right) \right. \\ &\quad \left. + N \left(\frac{dU}{dy} - \frac{dV}{dx} - \frac{1}{A} \frac{d\psi}{dz} \right) \right\} d\tau \end{aligned} \right.$$

$$\begin{aligned}
 (16_c) \quad \left\{ \begin{aligned}
 &= \frac{A}{8\pi} \int \left\{ U \left(\frac{dM}{dz} - \frac{dN}{dy} \right) + V \left(\frac{dN}{dx} - \frac{dL}{dz} \right) \right. \\
 &\quad \left. + W \left(\frac{dL}{dy} - \frac{dM}{dx} \right) \right\} d\tau \\
 &\quad + \frac{1}{8\pi} \int \psi \left(\frac{dL}{dx} + \frac{dM}{dy} + \frac{dN}{dz} \right) d\tau \\
 &= \frac{1}{2} A^2 \int (Uu + Vv + Ww) d\tau + \frac{1}{2} \int \psi m d\tau, \\
 &\text{oder in Anwendung auf lineare Ströme:} \\
 &= \frac{1}{2} A^2 \iint \frac{ii' \cos \varepsilon}{r} ds ds' + \frac{1}{2} \int \psi m d\tau,
 \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

wobei in dem ersten Theile der letzten Form die Integration sowohl nach ds als nach ds' über alle vorhandenen Ströme auszudehnen ist. Es erhellt aus dieser letzten Form, dass die Verschiebung unveränderlicher Magnete und unveränderlicher Ströme gegeneinander die magnetische Energie des Raumes nicht verändert. Es findet daher auch die mechanische Arbeit, welche bei solcher Verschiebung verbraucht wird, nicht in der Aenderung der magnetischen Energie des Raumes ihre Compensation, wie es bei der Verschiebung unveränderlicher Magnete gegeneinander der Fall ist, sondern es muss von dem Verbleib der aufgewandten Arbeitsmenge anderweitig Rechenschaft abgelegt werden. Es erhellt ferner aus der gleichen Form, dass die Verschiebung constant gehaltener Ströme gegeneinander allerdings eine Aenderung der Energie des Raumes bedingt, welche dem absoluten Werth nach der aufgewandten mechanischen Arbeit gleich ist. Aber die Berücksichtigung der Vorzeichen ergibt, dass diese Aenderung nicht in solchem Sinne erfolgt, dass dieselbe als Compensation der verlorenen mechanischen Energie könnte angesehen werden, sondern in entgegengesetztem Sinne. Es ist also in diesem Falle noch Rechenschaft abzulegen über den Verbleib des Doppelten der Arbeitsmenge, welche die mechanischen Kräfte bei der relativen Verschiebung der Strombahnen leisten. Diese Rechenschaft wird am Ende des folgenden Abschnittes abgelegt werden.

Dynamische Erscheinungen.

Aus der unendlichen Mannichfaltigkeit der möglichen Formen des veränderlichen Zustandes sind bisher verhältnissmässig wenige Gruppen von Erscheinungen der Beobachtung entgegengetreten. Wir führen diese Gruppen auf, ohne das Gebiet durch eine systematische Eintheilung damit erschöpfen zu wollen.

17. Induction in geschlossenen Bahnen.

In einem sich verändernden magnetischen Felde müssen zufolge der Gleichungen (9_a) nothwendiger Weise electriche Kräfte verbreitet sein. Diese Kräfte sind im allgemeinen sehr schwach, weil ihre Werthe den sehr kleinen Factor A enthalten, sie sind aus diesem Grunde der Wahrnehmung nur zugänglich durch den Strom, welchen sie in geschlossenen Leitungsbahnen erregen oder dadurch, dass sich ihre Wirkung in sehr langen, bis auf einen kleinen Bruchtheil ihrer Länge geschlossenen linearen Bahnen addirt. Die in den Versuchen messbar werdenden Wirkungen geben uns daher stets nur die Integralwirkung der electriche Kraft in einer geschlossenen Bahn, also das Integral $\int (Xdx + Ydy + Zdz)$ genommen über eine in sich zurücklaufende Linie. Nach einer schon benutzten bekannten Integraltransformation ist dies Linienintegral gleich dem Flächenintegral:

$$\int \left\{ \left(\frac{dZ}{dy} - \frac{dY}{dz} \right) \cos n, x + \left(\frac{dX}{dz} - \frac{dZ}{dx} \right) \cos n, y + \left(\frac{dY}{dx} - \frac{dX}{dy} \right) \cos n, z \right\} d\omega,$$

genommen über eine von der fraglichen Linie rings begrenzte, übrigens aber beliebige Fläche ω . Unter Benutzung der Gleichungen (9_a) wird aber dieser Ausdruck gleich:

$$A \frac{d}{dt} \int (\mathfrak{L} \cos n, x + \mathfrak{M} \cos n, y + \mathfrak{N} \cos n, z) d\omega.$$

In Worten ausgedrückt ist demnach die in einer geschlossenen Strombahn sich zeigende electromotorische Kraft gleich der mit A multiplicirten Aenderung der Anzahl der die Strombahn durchsetzenden magnetischen Kraftlinien, berechnet auf die Zeiteinheit. Rührt insbesondere die Induction

her von einem geschlossenen veränderlichen Strome, und ist die Nachbarschaft magnetisirbarer Körper ausgeschlossen, so ist die erregte electromotorische Kraft nach den Ergebnissen des vorigen Abschnittes gleich dem mit A^2 multiplicirten Product des Neumann'schen Potentials der beiden Strombahnen aufeinander und der auf die Zeiteinheit berechneten Aenderung der Intensität des inducirenden Stromes. Diese Sätze, von welchen der erstere der allgemeinere ist, umfassen in ihren Folgerungen vollständig die thatsächlich beobachteten Erscheinungen in ruhenden Leitern.

Die Induction in bewegten Leitern liegt im Grunde ausserhalb des Gebietes, auf welches sich die gegenwärtige Untersuchung beschränkt. Handelt es sich aber um lineare Leiter, so können wir diese Form der Induction an die Induction in ruhenden Leitern anschliessen durch die Aussage, dass es für die electromotorische Kraft in einer geschlossenen Bahn gleichgültig sei, ob das unmittelbar umgebende magnetische Feld sich ändert infolge von Bewegung ponderabler Körper oder infolge rein electromagnetischer Zustandsänderungen, dafern nur die Aenderung des unmittelbar umgebenden magnetischen Feldes die gleiche sei. Zufolge dieser Aussage und des Vorangegangenen ist die in einer bewegten Stromleitung inducirte electricische Kraft gleich der mit A multiplicirten Zahl der magnetischen Kraftlinien, welche in der Zeiteinheit von der Strombahn in bestimmter Richtung durchschnitten werden. Das Product aus dieser electricischen Kraft und der Intensität des Stromes in der bewegten Strombahn gibt nach Abschnitt 11 die in der Strombahn vermittelt der Induction erzeugte thermische oder chemische Arbeit an. Dieselbe ist demnach zufolge der Ergebnisse des vorigen Abschnittes, ergänzt durch eine genaue Berücksichtigung der Vorzeichen, gleich der mechanischen Arbeit, welche die den Stromkreis bewegendes äusseren Kräfte leisten müssen. Wird also ein constant gehaltener Strom bewegt gegen feste Magnete, so compensirt die in dem Stromkreis erzeugte thermische und chemische Energie die geleistete mechanische Arbeit, während die magnetische Energie des Systems unberührt bleibt. Wird dagegen ein constant gehaltener Strom bewegt gegen einen anderen constant gehaltenen

Strom, so compensirt die in dem einen Stromkreise infolge der Bewegung mehr auftretende chemische und thermische Energie die geleistete mechanische Arbeit; die gleiche in dem anderen Stromkreise infolge der Bewegung mehr auftretende Energie compensirt die Verminderung der magnetischen Energie des Feldes. Oder genauer gesprochen, es compensirt die Summe der erstgenannten Energiemengen die Summe der letztgenannten. Die am Schlusse des Abschnittes 16 geforderte Rechenschaft ist damit abgelegt.

18. Electrodynamik ungeschlossener Ströme.

In Hinsicht der möglichen Erfahrung ist dieses Gebiet das reichste von allen, denn es umfasst alle diejenigen Probleme, welche wir nicht als besondere Fälle anderen Gebieten zuthellen können. In Hinsicht der wirklichen Erfahrung ist es indessen bislang sehr arm. Die Schwingungen ungeschlossener Inductionsapparate oder sich entladender Leydener Flaschen können in hinreichender Annäherung nach den Grundsätzen des vorigen Abschnittes behandelt werden, und im eigentlichen Verstande gehören demnach hierher bislang nur die electricen Wellen und Schwingungen von kurzer Wellenlänge, welche erst kürzlich die Aufmerksamkeit auf sich gezogen haben. Für die theoretische Behandlung dieses Abschnittes genüge es daher, hervorzuheben, dass eine Eintheilung der electricen Kraft in einen electrostatischen und einen electrodynamischen Theil in diesen allgemeinen Problemen weder eine klar zu fassende physikalische Bedeutung noch einen nennenswerthen mathematischen Nutzen mit sich führt, daher von uns im Gegensatz zu früheren Behandlungsweisen zweckmässig vermieden wird.

19. Lichtbewegung in isotropen Körpern.

In das Gebiet der Optik verweisen wir diejenigen electrodynamischen Bewegungen, welche der Zeit nach rein periodisch sind und deren Periode einen sehr kleinen Bruchtheil der Secunde, sagen wir den billionten Theil derselben, nicht überschreitet. Keines der Mittel, durch welches wir befähigt sind, solche Bewegungen wahrzunehmen, gestattet uns, die magnetischen und electricen Kräfte als solche zu erkennen;

was wir wahrzunehmen vermögen, sind lediglich die geometrischen Verhältnisse, nach welchen sich die vorhandene Bewegung in verschiedener Richtung mit verschiedener Intensität fortpflanzt. Auch die mathematische Darstellung der Erscheinungen wird sich daher darauf beschränken dürfen, nach Elimination der entgegengesetzten Art die Ausbreitung einer der beiden Kraftarten zu verfolgen, und es wird gleichgültig sein, an welche von beiden Arten dabei die Betrachtung anknüpft. Beschränken wir uns auf homogene isotrope Nichtleiter, so erhalten wir aus den Gleichungen (4_a) und (4_b) durch Elimination, das eine mal der electricischen, das andere mal der magnetischen Kraftcomponenten die hier zu benutzenden Formen:

$$(19_a) \quad \begin{cases} A^2 \epsilon \mu \frac{d^2 L}{dt^2} = \Delta L, \\ A^2 \epsilon \mu \frac{d^2 M}{dt^2} = \Delta M, \\ A^2 \epsilon \mu \frac{d^2 N}{dt^2} = \Delta N, \\ \frac{dL}{dx} + \frac{dM}{dy} + \frac{dN}{dz} = 0. \end{cases} \quad (19_b) \quad \begin{cases} A^2 \epsilon \mu \frac{d^2 X}{dt^2} = \Delta X, \\ A^2 \epsilon \mu \frac{d^2 Y}{dt^2} = \Delta Y, \\ A^2 \epsilon \mu \frac{d^2 Z}{dt^2} = \Delta Z, \\ \frac{dX}{dx} + \frac{dY}{dy} + \frac{dZ}{dz} = 0. \end{cases}$$

deren Lösungen, rein periodische Bewegungen vorausgesetzt, stets auch Lösungen der Gleichungen (4_a) und (4_b) sind. Jedes der beiden Gleichungssysteme (19_a) und (19_b) lässt die Möglichkeit von Transversalwellen, die Unmöglichkeit von Longitudinalwellen erkennen; jedes der beiden Systeme ergibt für die Geschwindigkeit der möglichen Wellen den Werth:

$$1/\sqrt{A\epsilon\mu};$$

aus jedem der beiden Systeme lassen sich die Erscheinungen der geradlinigen Ausbreitung, der Beugung, der Interferenz des natürlichen und des polarisirten Lichtes ableiten und die verschiedenen Arten der Polarisation verstehen. Ein Zurückgreifen auf die Gleichungen (4_a) und (4_b) ergibt dabei, dass die Richtungen der gleichzeitigen electricischen und magnetischen Kraft in einem jeden Punkte einer ebenen Welle beständig aufeinander senkrecht stehen.

Lassen wir die Grenzebene zweier isotropen, homogenen Nichtleiter mit der xy -Ebene zusammenfallen, so gelten an dieser Grenzebene zufolge des Abschnittes 8 und unter Be-

rücksichtigung des Umstandes, dass wir es nur mit periodischen Bewegungen zu thun haben, die Bedingungen:

$$(19_c) \quad \left\{ \begin{array}{l} L_1 = L_2, \\ M_1 = M_2, \\ \mu_1 N_1 = \mu_2 N_2. \end{array} \right. \quad (19_d) \quad \left\{ \begin{array}{l} X_1 = X_2, \\ Y_1 = Y_2, \\ \epsilon_1 Z_1 = \epsilon_2 Z_2. \end{array} \right.$$

Jedes dieser Systeme von Grenzgleichungen ergibt zusammen mit den zugehörigen Gleichungen für das Innere beider Körper die Gesetze der Reflexion, der Brechung, der totalen Reflexion, also die Grundlagen der geometrischen Optik. Jedes derselben lässt auch erkennen, dass die Intensität reflectirter und gebrochener Wellen von der Art ihrer Polarisirung abhängig ist und ergibt für diese Abhängigkeit, sowie für die Phasenverzögerung der total reflectirten Wellen die Fresnel'schen Formeln. Leiten wir diese Formeln aus den Gleichungen der electricen Kräfte (19_b) und (19_d) her, so entspricht unsere Entwicklung der von Fresnel selbst gegebenen Ableitung dieser Formeln. Halten wir uns an die Gleichungen der magnetischen Kraft (19_a) und (19_c), so nähern wir uns dem von F. Neumann zur Ableitung der Fresnel'schen Gleichungen angegebenen Pfade. Von unserem allgemeineren Standpunkte aus lässt sich nicht allein von vornherein überblicken, dass beide Wege zum gleichen Ziele führen müssen, sondern auch erkennen, dass beide mit gleicher Berechtigung beschritten werden können. Dass in den wirklich beobachteten Erscheinungen der Reflexion die electricen und magnetischen Kräfte nicht völlig miteinander vertauschbar sind und beide Wege verschieden erscheinen, hat seinen Grund in dem Umstande, dass für alle in Betracht kommenden Körper die Magnetisirungsconstanten fast gleich und gleich Eins sind, während die Dielectricitätsconstanten merklich verschieden sind, und dass also hauptsächlich die electricen Eigenschaften der Körper deren optisches Verhalten bestimmen.

Bildet die xy -Ebene die Grenze unseres Nichtleiters gegen einen vollkommenen Leiter, so gelten in dieser Ebene die Gleichungen:

$$(19_e) \quad N = 0, \\ (19_f) \quad X = 0, \quad Y = 0.$$

Dieselben lassen zusammen mit den zugehörigen Gleichungen für das Innere des Nichtleiters erkennen, dass bei jedem Einfallswinkel und jedem Azimuth der Polarisation die Reflexion eine totale ist. Da die wirklichen Leiter zwischen den vollkommenen Leitern und den Nichtleitern die Mitte halten, so wird die Reflexion an ihnen einen Uebergang bilden zwischen der totalen Reflexion und der Reflexion an durchsichtigen Körpern. Da die Metallreflexion eine derartige Stellung einnimmt, so lässt sich übersehen, dass unsere Gleichungen geeignet sein werden, ein allgemeines Bild auch der Metallreflexion zu geben. Wie weit in die Einzelheiten hinein aber die Wiedergabe durch passende Wahl der Constanten sich erstrecken lässt, scheint bisher noch nicht genügend untersucht zu sein.

Dass die Erscheinungen der Dispersion die Einführung mindestens zweier electricischen oder zweier magnetischen Grössen erfordern und deshalb ausserhalb des Bereichs unserer gegenwärtigen Theorie liegen, ist schon im ersten Abschnitt erwähnt worden.

20. Krystalloptik.

Wir beschränken unsere Betrachtung auf die Lichtbewegung im Innern eines homogenen, vollkommen durchsichtigen Krystalles, von welchem wir des weiteren voraussetzen, dass die Symmetriemaxen der electricischen und der magnetischen Energie zusammenfallen. Legen wir die Coordinatenaxen diesen gemeinschaftlichen Symmetriemaxen parallel und setzen der Einfachheit halber für:

$\epsilon_{11}, \epsilon_{22}, \epsilon_{33}, \mu_{11}, \mu_{22}, \mu_{33}$ jetzt $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \mu_1, \mu_2, \mu_3$,
so nehmen die in Betracht kommenden Gleichungen (5_a) und (5_b) die Form an:

$$(20_a) \quad \left\{ \begin{aligned} A\mu_1 \frac{dL}{dt} &= \frac{dZ}{dy} - \frac{dY}{dz}, \\ A\mu_2 \frac{dM}{dt} &= \frac{dX}{dz} - \frac{dZ}{dx}, \\ A\mu_3 \frac{dN}{dt} &= \frac{dY}{dx} - \frac{dX}{dy}; \end{aligned} \right. \quad (20_b) \quad \left\{ \begin{aligned} A\epsilon_1 \frac{dX}{dt} &= \frac{dM}{dz} - \frac{dN}{dy}, \\ A\epsilon_2 \frac{dY}{dt} &= \frac{dN}{dx} - \frac{dL}{dz}, \\ A\epsilon_3 \frac{dZ}{dt} &= \frac{dL}{dy} - \frac{dM}{dx}. \end{aligned} \right.$$

Diese Gleichungen werden integrirt durch die Annahme ebener Wellen geradlinig polarisirten Lichtes, welche den

folgenden Aussagen entsprechen: Auf der electrischen Polarisation steht die magnetische Kraft, auf der magnetischen Polarisation die electrische Kraft senkrecht. Die Richtung der beiden Kräfte tritt im allgemeinen aus der Wellenebene heraus, die Richtung der beiden Polarisationen liegt in der Wellenebene. Die Richtung, welche auf den beiden Polarisationen senkrecht steht, ist also die Wellennormale; die Richtung, welche auf den beiden Kräften senkrecht steht, ist die Richtung, in welcher sich zufolge Abschnitt 11 die Energie fortpflanzt, sie heisst in der Optik der Strahl. Jeder gegebenen Lage der Wellennormale entsprechen im allgemeinen zwei mögliche Wellen von verschiedener Polarisation, verschiedener Geschwindigkeit und verschiedener Lage des zugehörigen Strahles. Lassen wir in einem bestimmten Augenblicke vom Nullpunkt des Coordinatensystems ebene Wellen mit allen möglichen Lagen der Wellennormale ausgehen, so umhüllen diese Wellenebenen nach der Zeiteinheit eine Fläche, die sogenannte Wellenfläche. Jede einzelne Wellenebene berührt die Wellenfläche in einem Punkte des durch den Nullpunkt gelegten zugehörigen Strahles. Als Gleichung der von den Wellenebenen umhüllten Fläche wird gefunden:

$$(20_c) \left\{ \begin{aligned} & \left(\frac{x^2}{\epsilon_1} + \frac{y^2}{\epsilon_2} + \frac{z^2}{\epsilon_3} \right) \left(\frac{x^2}{\mu_1} + \frac{y^2}{\mu_2} + \frac{z^2}{\mu_3} \right) - \frac{x^2}{\epsilon_1 \mu_1} \left(\frac{1}{\epsilon_2 \mu_3} + \frac{1}{\epsilon_3 \mu_2} \right) \\ & - \frac{y^2}{\epsilon_2 \mu_2} \left(\frac{1}{\epsilon_1 \mu_3} + \frac{1}{\epsilon_3 \mu_1} \right) - \frac{z^2}{\epsilon_3 \mu_3} \left(\frac{1}{\epsilon_1 \mu_2} + \frac{1}{\epsilon_2 \mu_1} \right) + \frac{1}{\epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_3 \mu_1 \mu_2 \mu_3} = 0. \end{aligned} \right.$$

Die durch diese Gleichung dargestellte Fläche vierten Grades schneidet die Coordinatenebenen in je zwei Ellipsen. In einer der Coordinatenebenen schneiden sich die beiden Ellipsen in vier Punkten, welches vier Nabelpunkte der Flächen sind; in den beiden anderen Coordinatenebenen umschliesst die eine Ellipse die andere, und zwar gelten diese Aussagen, welches auch die Werthe der ϵ und μ sind. Für alle wirklichen Krystalle ist mit sehr grosser Annäherung $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = 1$; für diesen Fall reducirt sich die allgemeine Form der Gleichung auf die der Fresnel'schen Wellenfläche und von den beiden Ellipsen, in welchen die Fläche jede der Coordinatenebenen schneidet, reducirt sich je eine auf einen Kreis.

Man weiss, dass sich an die Betrachtung der Wellenfläche und ihrer Ausartungen in besonderen Fällen die Erklärung der Doppelbrechung, der Reflexion an Krystallflächen, vieler der in Krystallen beobachteten Interferenzerscheinungen anknüpft. Andere Thatsachen der Krystalloptik lassen sich hinwiederum nicht bewältigen durch den Verfolg einer einzigen electricen und einer einzigen magnetischen Richtungsgrösse; diese Thatsachen liegen daher ausserhalb des Bereiches unserer Theorie in ihrem gegenwärtigen Umfang.

Wir haben in den Nummern 17—20 die Aufzählung derjenigen Fälle des veränderlichen Zustandes erschöpft, deren Wichtigkeit bislang zur Entwicklung besonderer Theorien Veranlassung gegeben hat.

Bonn, im März 1890.

III. *Zur Systematik der Electricitätslehre;* *von E. Cohn.*

— — — —

Die Ueberlegungen, die im Folgenden mitgetheilt werden, sind einem Bedürfniss entsprungen, das seit den glänzenden experimentellen Erfolgen von Hertz wohl viele Fachgenossen empfunden haben: des neu gewonnenen Besitzes völlig froh zu werden durch eine systematische Darstellung der Electricitätslehre, die — frei von den Zufälligkeiten der historischen Entwicklung — von den einfachsten und allgemeinsten Gesetzen ausgehend, die Erfahrungsthatssachen in deductiver Form aus denselben ableitet.

Ein derartiger Aufbau der Electricitätslehre war, auf noch unsicherer Grundlage, bereits vor 25 Jahren mit grosser Kühnheit von Maxwell versucht worden.¹⁾ — Neuerdings hat nun Hertz²⁾ die Aufgabe in umfassender Weise gelöst. Eine Behandlung desselben Gegenstandes kann daher auf Beachtung nur insoweit noch rechnen, als sie sich von der Hertz'schen unterscheidet. Dies ist in einigen Punkten der Fall betreffs eines Versuchs, den ich in gleicher Richtung unternommen hatte. Die Unterschiede sind freilich lediglich formale, — sie können auch nach der Natur der Sache nur solche sein. Sie beruhen wesentlich darauf, dass die Begriffe der electrischen und magnetischen Menge, sowie der Dielectricitätsconstante, der magnetischen Constante und des Leitungsvermögens nicht in die Grundlagen aufgenommen werden; dass hier vielmehr nur diejenigen Grössen auftreten, welche rein mechanisch — aus Länge, Masse und Zeit — definirbar sind, und — als Folge davon — soweit es sich um Constanten handelt, nur die „inneren“ Constanten der Körper.

1) Maxwell, Phil. Transactions f. 1865: A dynamical theory of the electromagnetic field.

2) H. Hertz, Gött. Nachr. f. 1890. p. 106, s. dort auch die Angaben betr. der Leistungen von Heaviside.

Meine Betrachtungen erstrecken sich zur Zeit nur auf isotope Körper; für dieses Gebiet wenigstens wird, wie ich glaube, durch dieselben eine Vereinfachung erreicht.¹⁾

Grundgleichungen.

Wir bezeichnen als electromagnetisches Feld einen Raum, dessen Element $d\tau$ Energie von folgender Form enthält:

$$(1) \quad dW = dW_e + dW_m, \quad dW_e = \frac{1}{2} E^2 d\tau, \quad dW_m = \frac{1}{2} M^2 d\tau. \quad ^2)$$

Hierin bedeuten E und M zwei Richtungsgrößen, deren Componenten, XYZ für E und LMN für M , innerhalb eines homogenen Mediums durch folgende Beziehungen verknüpft sind:

$$(2) \quad \begin{cases} \frac{\partial L}{\partial t} = V \left(-\frac{\partial Z}{\partial y} + \frac{\partial Y}{\partial z} \right) \\ \frac{\partial M}{\partial t} = V \left(-\frac{\partial X}{\partial z} + \frac{\partial Z}{\partial x} \right) \\ \frac{\partial N}{\partial t} = V \left(-\frac{\partial Y}{\partial x} + \frac{\partial X}{\partial y} \right) \end{cases} \quad (3) \quad \begin{cases} \frac{X}{T} + \frac{\partial X}{\partial t} = V \left(\frac{\partial N}{\partial y} - \frac{\partial M}{\partial z} \right) \\ \frac{Y}{T} + \frac{\partial Y}{\partial t} = V \left(\frac{\partial L}{\partial z} - \frac{\partial N}{\partial x} \right) \\ \frac{Z}{T} + \frac{\partial Z}{\partial t} = V \left(\frac{\partial M}{\partial x} - \frac{\partial L}{\partial y} \right) \end{cases}$$

t ist die variable Zeit, xyz sind rechtwinklige Coordinaten eines materiellen Punktes, welche im Folgenden als von der Zeit unabhängig betrachtet werden; T und V sind Constanten des Mediums, und zwar, wie die Gleichungen zeigen, T eine Zeit, V eine Geschwindigkeit. Wir bezeichnen sie bezw. als „Relaxationszeit“ und „kritische Geschwindigkeit“ des Mediums. Wir nennen ferner dW die electromagnetische Energie des Elements $d\tau$, ihre Theile dW_e und dW_m bezw. die electriche und die magnetische Energie.

Folgerungen. — A. Allgemeine.

Multipliciren wir die Gleichungen (2) und (3) sämmtlich mit $dx \cdot dy \cdot dz = d\tau$ und der Reihe nach mit $LMNXYZ$ und addiren, so folgt:

1) Das Programm für die hier vorliegenden Ausführungen findet sich Wied. Ann. 38. p. 50. 1889. Diese selbst wären ohne den äusseren Anlass zur Beschleunigung der Publication weiter ausgedehnt und besser durchgearbeitet worden. Wie sie hier gegeben werden, lagen sie ihrem Inhalt nach seit Ende des letzten Winters vor.

2) Die Bezeichnungen sind gegenüber Wied. Ann. 38. p. 51. 1889 etwas geändert, da die Einführung des Factors 2 die Formeln vereinfacht.

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial t} dW = -\frac{1}{T} E^2 d\tau + V \left[\frac{\partial}{\partial x} (MZ - NY) \right. \\ \left. + \frac{\partial}{\partial y} (NX - LZ) + \frac{\partial}{\partial z} (LY - MX) \right] d\tau, \end{array} \right.$$

d. h.: die in der Zeiteinheit dem Element zuwachsende Energie zerfällt in zwei Theile:

a) einen stets negativen vom Betrage $(1/T)E^2 d\tau$. (Derselbe wird erfahrungsmässig in Wärme verwandelt und als „Joule'sche Wärme“ bezeichnet).

b) einen anderen von variablem Vorzeichen. Der letztere kann dargestellt werden durch Energiemengen, welche durch die Oberfläche des Elements eintreten, und zwar muss man jedem Oberflächenelement dS einen Beitrag zuweisen: $\pm V \cdot E_n \cdot M_n \sin(E_n, M_n) dS$, wo, wie im folgenden, $E_n (M_n)$ die in die Fläche dS fallende Componente von $E (M)$ bezeichnen soll, und das Vorzeichen durch die gegenseitige Lage von E_n, M_n und der inneren Flächennormale bestimmt ist. Eine Energiemenge also, welche als eintretende erscheint für das eine von zwei längs dS zusammenstossenden Raumelementen, ist eine austretende für das andere. — Indem man den Inhalt der Gl. (4) in dieser Form ausspricht, ergibt sich die Ausdehnung auf einen endlichen Raum τ ohne weiteres.

Unsere Gleichungen beziehen sich also nicht auf Räume, innerhalb deren Umsetzungen von electromagnetischer Energie gegen andere Energieformen in umkehrbarer Weise vor sich gehen. Die sogenannten electromotorischen Flächen sind daher aus den von uns betrachteten Räumen auszuschliessen.

V erweist sich nach obigem als ein Maass der Geschwindigkeit, mit welcher in dem betrachteten Medium die Energie sich ausbreitet; $1/T$ als ein Maass der Schnelligkeit, mit welcher bei Ausschluss der Einwanderung von aussen die Energie erlischt.

Betrachten wir nun ein Raumelement $d\tau$ an der Grenzfläche zweier Medien, die durch verschiedene Werthe von V und T charakterisirt sind.

Der in der Zeiteinheit erfolgende Energiezuwachs ist für dasselbe nur dann von der Ordnung von $d\tau$, wenn das Product $V E_n M_n \sin(E_n, M_n)$ zu beiden Seiten der Grenzfläche S denselben Werth hat. Diese nothwendige Bedingung ist für be-

liebige und beliebig gelegene E und M erfüllt, wenn für jedes Medium Coëfficienten ε und ν existiren, derart, dass:

$$(5) \quad \varepsilon \nu = V \quad \text{ist und}$$

(6a) εE_s und (6b) νM_s stetig sind an der Grenze. ε und ν sind hierdurch als Verhältnisszahlen definirt; das ε oder ν eines für sich allein betrachteten Körpers hat gar keine Bedeutung. Es sind „äussere“ Constanten der Körper im Gegensatz zu den „inneren“ Constanten V und T .

Lassen wir für einen Augenblick die Normale der Grenzfläche mit der x -Axe zusammenfallen, so sind also stetig εY und εZ und folglich auch $\varepsilon(\partial Y/\partial z)$ und $\varepsilon(\partial Z/\partial y)$; es folgt dann aus der ersten der Gleichungen (2): $(1/\nu)(\partial L/\partial t)$ ist stetig an der Trennungsfläche. — Aus der ersten der Gleichungen (3) folgt dasselbe für $X/\varepsilon T + \partial/\partial t(X/\varepsilon)$. — Bezeichnen wir also allgemein die Componenten nach der Normale n mit E_n und M_n , so folgt:

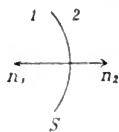
$$\frac{E_n}{T_\varepsilon} + \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{E_n}{\varepsilon} \right) \quad \text{und} \quad \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{M_n}{\nu} \right) \quad \text{sind stetig.}$$

Setzen wir zur Abkürzung:

$$\frac{X}{T_\varepsilon} + \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{X}{\varepsilon} \right) = u, \quad \frac{Y}{T_\varepsilon} + \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{Y}{\varepsilon} \right) = v, \quad \frac{Z}{T_\varepsilon} + \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{Z}{\varepsilon} \right) = w,$$

und nennen $\mathfrak{U}$ die Resultante von uvw , so lassen sich diese Aussagen schreiben:

$$(7a) \quad \mathfrak{U}_{n_1} + \mathfrak{U}_{n_2} = 0; \quad (7b) \quad \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{M_{n_1}}{\nu_1} + \frac{M_{n_2}}{\nu_2} \right) = 0.$$



Indem wir die Gleichungen (3), resp. (2) der Reihe nach nach x , y und z differenziren und addiren, leiten wir für das Innere eines homogenen Körpers noch ab:

$$(8a) \quad \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad \text{und:}$$

$$(8b) \quad \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{L}{\nu} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{M}{\nu} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{N}{\nu} \right) \right] = 0.$$

Wir nennen die hier aufgetretenen Vektoren:

εE und νM elektrische, resp. magnetische Feldintensität¹⁾,

1) Entsprechend dem allgemeinen Gebrauch für den Erdmagnetismus.

E/ϵ und M/ν electriche, resp. magnetische Polarisation¹⁾,
 $\mathfrak{C}$ electricchen Gesamtstrom²⁾,
 $E/\epsilon T$ „ „ Leitungsstrom.²⁾

Der Inhalt der Gleichungen (7) und (8) lässt sich geometrisch sehr anschaulich darstellen: Wir ziehen für jeden der Vektoren E/ϵ , M/ν und $\mathfrak{C}$ repräsentative Linien, deren Richtung in jedem Punkt die Richtung des Vectors angibt, und in solcher Dichtigkeit, dass die Anzahl derselben, welche die Flächeneinheit durchsetzt, die Grösse der zur Fläche senkrechten Componente anzeigt. Die Linien für E/ϵ und M/ν sollen „electriche, resp. magnetische Kraftlinien“, diejenigen für $\mathfrak{C}$ „Stromlinien“ heissen. Die Klammergrössen der Gleichungen (8_b) und (7_b) bezeichnen dann die Anzahl von magnetischen Kraftlinien, welche in der Volumeinheit eines homogenen Körpers, resp. auf der Flächeneinheit einer Unstetigkeitsfläche ihren Ursprung nehmen (Kraftlinien, welche dort endigen, negativ gerechnet), und die Gleichungen sagen folglich aus:

Die Endpunkte solcher Kraftlinien haben unveränderliche Lage im Raum. Ebenso drücken die Gleichungen (8_a) und (7_a) aus: Weder im Innern homogener Körper, noch auf Flächen, an denen sprungweise Aenderungen der Eigenschaften erfolgen, befinden sich Endpunkte von Stromlinien.

Dann aber wird man berechtigt sein, zu schliessen: Das gleiche gilt auch da, wo das Medium seine Eigenschaften continuirlich ändert; also allgemein:

Die Endpunkte magnetischer Kraftlinien haben feste Lage im Raum.

Endpunkte von Stromlinien existiren in unserem Raum nicht.

Dieser Schluss wird mathematisch dadurch ausgedrückt, dass an Stelle der Gleichungen (2) und (3) für inhomogene Körper — und folglich mit allgemeiner Gültigkeit —, die folgenden treten:

$$(2_a) \quad \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{I}{\nu} \right) = - \frac{\partial(\epsilon Z)}{\partial y} + \frac{\partial(\epsilon Y)}{\partial z} \text{ u. s. w.}$$

1) Nach Hertz.

2) Nach Maxwell; es wäre erwünscht, den „Leitungsstrom“ einfach als „Strom“ bezeichnen zu können; dann fehlt aber ein Name für $\mathfrak{C}$.

$$(3_a) \quad \frac{X}{T\varepsilon} + \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{X}{\varepsilon} \right) = \frac{\partial(\nu N)}{\partial y} - \frac{\partial(\nu M)}{\partial z} \text{ u. s. w.}$$

Bezeichnen wir ferner mit ϱ die Anzahl electricischer Kraftlinien, die von der Volumeinheit ausgeht:

$$(9) \quad -\frac{\partial \left(\frac{X}{\varepsilon} \right)}{\partial x} + \frac{\partial \left(\frac{Y}{\varepsilon} \right)}{\partial y} + \frac{\partial \left(\frac{Z}{\varepsilon} \right)}{\partial z} = \varrho,$$

so schreibt sich (8_a) für einen homogenen Körper:

$$\frac{\varrho}{T} + \frac{\partial \varrho}{\partial t} = 0, \text{ woraus } \varrho = \varrho_0 e^{-\frac{t}{T}}.$$

Hier scheiden sich zwei Classen von Körpern. — Körper, für welche T einen endlichen Werth hat, nennt man „Leiter der Electricität“; innerhalb dieser geht ϱ bei beliebigem Anfangszustand gegen den festen Endwerth 0. Körper, für welche T unendlich ist, heissen „Isolatoren“; in ihnen hat ϱ unveränderliche Werthe. Nimmt man hinzu, dass für die Grenzfläche zweier Isolatoren aus (7_a) folgt:

$$(10) \quad \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{E_{n_1}}{\varepsilon_1} + \frac{E_{n_2}}{\varepsilon_2} \right] = \frac{\partial \sigma_{12}}{\partial t} = 0,$$

wo σ_{12} die Anzahl electricischer Kraftlinien angibt, die von der Flächeneinheit der Grenzfläche ausgehen, so lässt sich für diese Linien folgender Satz aussprechen: Aus beliebigem Anfangszustand geht stets ein Zustand hervor, in welchem innerhalb homogener Leiter keine Endpunkte electricischer Kraftlinien liegen und von nun an sich auch nicht mehr bilden; — innerhalb der Isolatoren und auf den Grenzflächen zweier Isolatoren unveränderliche Endpunkte —, und nur auf den Grenzflächen von Leitern bewegliche Endpunkte vorhanden sind.

B. Stationärer Zustand.

Es möge das Feld an den Grenzen des Raumes τ unveränderlich erhalten werden; dann wird auch die Energievertheilung in τ einem unveränderlichen — stationären — Zustand zustreben. Derselbe sei eingetreten. Dann wird aus den Gleichungen (2_a):

$$\frac{\partial(\varepsilon Z)}{\partial y} = \frac{\partial(\varepsilon Y)}{\partial z}, \quad \frac{\partial(\varepsilon X)}{\partial z} = \frac{\partial(\varepsilon Z)}{\partial x}, \quad \frac{\partial(\varepsilon Y)}{\partial x} = \frac{\partial(\varepsilon X)}{\partial y}.$$

Beachtet man, dass auch an Unstetigkeitsflächen die tan-

gentialen Componenten von ϵE nach (6_a) stetig sind, so folgt, dass es eine im ganzen Raum τ stetige Function U gibt von der Beschaffenheit, dass:

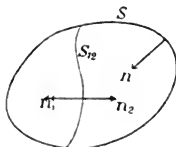
$$(11) \quad \epsilon X = -\frac{\partial U}{\partial x}, \quad \epsilon Y = -\frac{\partial U}{\partial y}, \quad \epsilon Z = -\frac{\partial U}{\partial z}.$$

Sie heisst das electrostatische Potential. Führt man sie in den Ausdruck von W_e ein, so folgt durch partielle Integration:

$$(12) \quad W_e = \frac{1}{2} \int_{\tau} E^2 d\tau = \frac{1}{2} \int_S U \sigma dS + \frac{1}{2} \sum_{S_{12}} \int U \sigma_{12} dS_{12} + \frac{1}{2} \int_{\tau} U \cdot \varrho d\tau.$$

Hier bedeuten die S_{12} Unstetigkeitsflächen im Innern von τ , S die Grenzfläche von τ .

$$(13) \quad \left\{ \begin{aligned} \varrho &= - \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{\epsilon^2} \frac{\partial U}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{\epsilon^2} \frac{\partial U}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{\epsilon^2} \frac{\partial U}{\partial z} \right) \right] \\ \text{und } \sigma_{12} &= - \left[\frac{1}{\epsilon_1^2} \frac{\partial U}{\partial n_1} + \frac{1}{\epsilon_2^2} \frac{\partial U}{\partial n_2} \right] \end{aligned} \right.$$



haben die in (9) und (10) angegebene Bedeutung, und:

$$(13) \quad \sigma = \frac{E_n}{\epsilon} = -\frac{1}{\epsilon^2} \frac{\partial U}{\partial n}$$

bezeichnet die Anzahl der Kraftlinien, welche von der Einheit der Oberfläche S in das Innere von τ tritt.

In der obigen Darstellung erscheinen die ϱ und σ als Functionen von U ; das electrische Feld ist durch die Werthe von U gegeben.

Aus (12) und (13) folgt aber in bekannter Weise: Durch Festsetzung der Werthe der ϱ und σ ist umgekehrt innerhalb des Raumes τ das — stetige — U bis auf eine additive Constante, und folglich das Feld vollkommen bestimmt.

Man bezeichnet ϱ als räumliche Dichte, σ als Flächendichte der „Electricität“, $\varrho d\tau$ und σdS als „Electricitätsmengen“. Das allgemeine Symbol einer solchen sei e .

Diesen Electricitätsmengen kommen folgende Eigenschaften zu: Bildet man ihre Summe für einen beliebigen Raum τ , so kommt:

$$(14) \quad \sum_S e = \int_S \sigma dS + \sum_{S_{12}} \int \sigma_{12} dS_{12} + \int_{\tau} \varrho d\tau = 0,$$

wie sich durch Ausführung des Raumintegrals sofort ergibt. Die algebraische Summe der für ein beliebig begrenztes Feld einzuführenden Electricitätsmengen ist also unveränderlich, nämlich $= 0$. Von ihnen sind die der Oberfläche S zuzuschreibenden σdS durch die Wahl von S bedingt, sie verschieben sich mit der Verschiebung der Grenzfläche und sie verschwinden, wenn dieselbe in ein Gebiet hinausgeschoben wird, wo die electricische Energie gleich Null ist. Sie vertreten für die Darstellung des Feldes in τ den durch die Oberfläche S ausgeschlossenen Theil des Feldes. Diese Electricitätsmenge auf S ist entgegengesetzt gleich der von S eingeschlossenen Menge.

Mit Benutzung des neuen Ausdrucks wird ferner aus dem Satz p. 630: Electricität kann sich vorfinden in unveränderlicher Anordnung im Innern von Isolatoren und auf den Grenzflächen verschiedener Isolatoren gegeneinander, — in veränderlicher Anordnung auf den Oberflächen von Leitern —; im Innern von Leitern findet sich keine Electricität.

Das Vorstehende lässt sich so zusammenfassen: Wenn die electricische Intensität ein Potential besitzt, (wie dies im stationären Zustand der Fall ist), so lässt sich die electricische Energie eines Raumes darstellen durch Grössen — Electricitätsmengen genannt, — die im Inneren und auf der Oberfläche des Raumes bestimmte Werthe haben. Betrachtet man das ganze electricische Feld, so ist die Gesamtsumme aller Electricität unveränderlich, nämlich gleich Null: die Electricität ist unzerstörbar (freilich nur bei algebraischer Summirung). Sie kann im allgemeinen ihren Ort wechseln; ist aber ein Raum τ völlig von Isolatoren umgeben, so ist die Gesamtsumme der eingeschlossenen Electricität, die einen willkürlichen Werth haben kann, unveränderlich: Electricität lässt sich in einen allseitig begrenzten Raum einschliessen. Erleidet, im allgemeinen Fall, der Electricitätsinhalt eines Raumes τ eine Aenderung, so ändert sich gleichzeitig um denselben Betrag die Anzahl von Kraftlinien, welche von innen nach aussen die Oberfläche von τ durchsetzen; ist also in einem Zeitmoment der Electricitätsinhalt von τ gegeben, so genügt es, von da an die Vorgänge an der Oberfläche zu beobachten, um jederzeit den Electricitätsinhalt von τ angeben zu können.

Die hier besprochenen Eigenschaften theilt die Electricität mit der Materie; es sind diejenigen, welche, mathematisch formulirt, die sogenannte Continuitätsgleichung liefern.

C. Statische Erscheinungen.

Dem Raume τ werde keine Energie von der Begrenzung her zugeführt. Dann gibt (4):

$$\frac{\partial W}{\partial t} = - \int_{\tau} \frac{1}{T} E^2 d\tau.$$

Die Energie nimmt ab, solange E in Körpern von endlichem T noch von Null verschiedene Werthe hat. Es folgt also ein specieller stationärer Zustand, der dadurch charakterisirt ist, dass in jedem Leiter $E = 0$ oder $U = \text{const.}$ ist. Dieser Zustand soll näher untersucht werden.

1. Electrostatik. — Bezüglich der electricischen Energie heben wir einen einzelnen Fall heraus: der von einer leitenden Hülle (h) eingeschlossene Raum τ enthalte einen homogenen Isolator (i) und beliebige Leiter (l). Im ersteren ist $\epsilon = \text{const.}$, in jedem Leiter, auch in der Hülle, ist $U = \text{const.}$ ρ soll überall $= 0$ ¹⁾ und die σ sollen in möglicher Weise gegeben sein; (— möglich sind in unserem Falle nur solche Anordnungen der ρ und σ , welche für jeden Leiter ein constantes U ergeben. —) Die Indices der ϵ , S und n mögen auf Isolator, Leiter, Hülle hindeuten, für ϵ_i werde aber ϵ gesetzt; mit r sei der Abstand einer Electricitätsmenge von dem Punkte, für welchen der Werth von U gilt, bezeichnet. Dann ist:

$$(15) \quad U = \frac{\epsilon^2}{4\pi} \left[\int_{S_h} \frac{\sigma_h dS_h}{r} + \sum_{S_l} \int \frac{\sigma_l dS_l}{r} \right] = \frac{\epsilon^2}{4\pi} \sum \frac{e}{r},$$

denn dieses in τ stetige U genügt, wie in der Potentialtheorie gezeigt wird, den Gleichungen:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta U = 0 \text{ im Isolator,} \\ -\frac{1}{\epsilon^2} \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} + \frac{\partial U}{\partial n_l} \right) = \sigma_l \text{ an den Oberflächen der inneren Leiter,} \\ -\frac{1}{\epsilon^2} \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} + \frac{\partial U}{\partial n_h} \right) = \sigma_h \text{ an der Oberfläche der Hülle,} \end{array} \right\}$$

1) Diese Voraussetzung ist für die folgenden Schlüsse keine notwendige; sie entspricht aber den thatsächlichen Bedingungen der Versuche.

und folglich, da: $\frac{\partial U}{\partial n_l} = 0, \quad \frac{\partial U}{\partial n_h} = 0,$

auch den Bedingungen (13):

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta U = 0 \text{ im Isolator,} \\ - \left[\frac{1}{\epsilon^2} \frac{\partial U}{\partial n_l} + \frac{1}{\epsilon_l^2} \frac{\partial U}{\partial n_l} \right] = \sigma_l, \quad - \frac{1}{\epsilon^2} \frac{\partial U}{\partial n_i} = \sigma_h, \end{array} \right\}$$

welche (s. oben) zur Festlegung von U genügen. Die electricische Energie wird nach (12) und (15):

$$(16) \quad W_c = \frac{1}{2} \sum e U = \frac{\epsilon^2}{8\pi} \sum_i e_i \sum_k \frac{e_k}{r_{ik}} = \frac{\epsilon^2}{4\pi} \sum_{ik} \frac{e_i e_k}{r_{ik}}.$$

Ertheilen wir e_i eine virtuelle Verschiebung, so ist die geleistete Arbeit:

$$dA = -dW_c = -\frac{\epsilon^2}{4\pi} e_i d \sum_k \frac{e_k}{r_{ik}} = \frac{\epsilon^2}{4\pi} e_i \sum_k \frac{e_k}{r_{ik}^2} dr_{ik},$$

dA erscheint also als die resultirende Arbeit einer Anzahl von Elementarkräften, welche abstossend zwischen den einzelnen Electricitätsmengen wirken und den Werth:

$$\frac{\epsilon^2}{4\pi} \frac{e_i e_k}{r_{ik}^2}$$

besitzen (Coulomb'sches Gesetz). — Aus solchen mechanischen Kräften also kann in unserem Falle die electricische Energie des Feldes abgeleitet werden.

Die von uns vorausgesetzten Verhältnisse haben den ersten quantitativen electricischen Untersuchungen zu Grunde gelegen. Die einfache Form des Kraftgesetzes, das sich hier ergab, zusammen mit der Thatsache, dass die darin auftretenden Grössen wesentliche Eigenschaften mit der Materie gemein haben, hat veranlasst, dass die Electricitätsmenge als Fundamentalgrösse in die Wissenschaft eingeführt wurde.

Der einzelne Isolator wird in seinen electrostatischen Beziehungen durch den Werth von ϵ charakterisirt. $K=4\pi/\epsilon^2$ heisst die „Dielectricitätsconstante“ des Isolators; sie kann, wie ϵ , nur als Verhältnisszahl definirt werden; man wählt conventionell als Vergleichsmedium den sogenannten leeren Raum. — Die Dielectricitätsconstante $4\pi/\epsilon^2$ hat, wie die allgemeinen Gleichungen des Abschnittes A zeigen, eine Bedeutung für jeden Körper; sie fällt aber aus den Gleichungen

der Statik heraus für alle Körper mit endlichem T ; d. h. die Dielectricitätsconstanten von Leitern lassen sich aus electrostatischen Messungen nicht bestimmen.

Wir betrachten unter den Bedingungen von C:

2. Die magnetische Energie. — Da alle Grössen von der Zeit unabhängig sind, und überall entweder $E = 0$ oder $T = \infty$ ist, so wird aus (3_a):

$$\frac{\partial(\nu N)}{\partial y} = \frac{\partial(\nu M)}{\partial z}, \quad \frac{\partial(\nu L)}{\partial z} = \frac{\partial(\nu N)}{\partial x}, \quad \frac{\partial(\nu M)}{\partial x} = \frac{\partial(\nu L)}{\partial y},$$

d. h. unter Beachtung von (6_b): Es existirt eine im ganzen Raum τ stetige Function Ω derart, dass:

$$(17) \quad \nu L = -\frac{\partial \Omega}{\partial x}, \quad \nu M = -\frac{\partial \Omega}{\partial y}, \quad \nu N = -\frac{\partial \Omega}{\partial z}.$$

Die magnetische Intensität leitet sich also bei statischen Zuständen in derselben Weise aus einem Potential ab, wie die electriche allgemein bei stationären Zuständen. Die magnetische Energie lässt sich folglich hier in derselben Weise aus „magnetischen Mengen“ herleiten, wie dort die electriche aus „electricen Mengen“. Für $W_c U E \varepsilon$ treten hier bezw. ein $W_m \Omega M \nu$. An Stelle der Dielectricitätsconstante K tritt die „magnetische Constante“ $\mu = 4\pi/\nu^2$. Ein Unterschied wird nur dadurch herbeigeführt, dass bezüglich der magnetischen Energie die Relaxationszeit allgemein unendlich ist. Es fehlen also hier die Körper, die den electricen Leitern entsprechen. Daraus folgt, dass die magnetischen Mengen allgemein feste Lage haben, und dass innerhalb eines magnetischen Feldes keine Räume existiren, in denen die magnetische Energie den vorgeschriebenen Werth Null hat.

D. Stationäre Strömung.

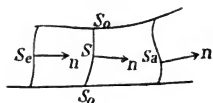
Wir kehren zum allgemeinen Fall des stationären Zustandes (B) zurück. εE leitet sich also aus einem Potential U ab, und an die Stelle des Gesamtstromes C tritt sein einer Bestandtheil, der Leitungsstrom $E/\varepsilon T$. Die Gleichungen (8_a) und (7_a) verwandeln sich in folgende:

$$(18) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{\epsilon^2 T} \frac{\partial U}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{\epsilon^2 T} \frac{\partial U}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{\epsilon^2 T} \frac{\partial U}{\partial z} \right) = 0 \quad \text{für das} \\ \text{Innere homogener oder stetig veränderlicher Körper,} \\ \frac{1}{\epsilon_1^2 T_1} \frac{\partial U}{\partial n_1} + \frac{1}{\epsilon_2^2 T_2} \frac{\partial U}{\partial n_2} = 0 \quad \text{für die Grenzfläche zweier} \\ \text{Körper,} \end{array} \right.$$

welche zusammen aussagen, dass sich in τ keine Endpunkte von Stromlinien (des Leitungsstromes) befinden. — Ist folglich der Körper 2 ein Isolator, 1 ein Leiter, so gilt für die Grenzfläche:

$$(18_a) \quad \frac{1}{T_1 \epsilon_1^2} \frac{\partial U}{\partial n_1} = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{1}{\epsilon_1 T_1} E_{n_1} = 0,$$

d. h. durch eine solche Grenzfläche tritt keine Stromlinie aus dem Leiter aus.



Nun sei der Raum τ vollständig begrenzt von der Mantelfläche S_0 , mit welcher er an einen Isolator grenzt, und zwei Schnittflächen S_e und S_a . Aus (18) und (18_a) folgt dann, dass durch S_e ebensoviel Stromlinien in bestimmter

Richtung hindurchgehen, wie durch S_a , und dass dasselbe für eine beliebige Schnittfläche S gilt.

Die Anzahl dieser Stromlinien:

$$(19) \quad - \int_S \frac{1}{\epsilon^2 T} \frac{\partial U}{\partial n} dS = \int_S \frac{1}{\epsilon T} E_n dS = i$$

heißt die „Intensität des electrischen (Leitungs-)Stromes“, der in den Raum τ durch die Fläche S_e eintritt und durch S_a aus ihm austritt.

Mittelst partieller Integration und durch Berücksichtigung von (18) und (18_a) erhält man ferner für denselben Raum τ :

$$(20) \quad \int_{\tau} \frac{E^2}{T} d\tau = - \int_{S_e} \frac{1}{\epsilon^2 T} \frac{\partial U}{\partial n} U dS_e + \int_{S_a} \frac{1}{\epsilon^2 T} \frac{\partial U}{\partial n} U dS_a.$$

Mit Hülfe dieser Gleichung beweist man in bekannter Weise: Ist eine Function U , welche in τ stetig ist und den Bedingungen (18) und (18_a) genügt, an den Flächen S_e und S_a gegeben, so ist sie dadurch in τ vollständig bestimmt.

Seien nun S_e und S_a so gewählt, dass $U_e = \text{const.}$ und $U_a = \text{const.}$; und sei ferner für den Specialfall $U_e = 1$, $U_a = 0$: $U = v$; dann ist im allgemeinen Fall:

$$U = U_a + (U_e - U_a)v;$$

denn diese Function U genügt allen Bedingungen. Es folgt aus (19):

$$(21) \quad iw = U_e - U_a, \quad \frac{1}{w} = - \int_S \frac{1}{\epsilon^2 T} \frac{\partial v}{\partial n} dS;$$

w ist unabhängig von den Potentialwerthen U_e und U_a ; es ist bestimmt durch Form und Material des Leiters und heisst der „electriche Widerstand“ desselben für die gegebenen Aequipotentialflächen.

Sei speciell der Leiter homogen. v ist dann vollständig bestimmt durch die Bedingungen:

$$\Delta v = 0 \text{ innerhalb } \tau, \quad \frac{\partial v}{\partial n} = 0 \text{ an } S_0, \quad v_e = 1, \quad v_a = 0.$$

Die Constanten ϵ und T kommen folglich im Ausdruck von v nicht vor. Also stellt sich w dar als das Product aus $\epsilon^2 T$ und einem zweiten Factor, der allein durch die geometrischen Verhältnisse bestimmt ist. Die Constante $\lambda = 1/\epsilon^2 T$, die hiernach eine Substanz bezüglich des stationären electricen Stromes charakterisirt, heisst das „specifische electriche Leitungsvermögen“ derselben. — λ ist wie die Dielectricitäts-constante K eine „äussere“ Constante des Mediums; dagegen $K/4\pi\lambda = T$ eine der beiden „inneren“ Constanten.

Führt man λ in den Ausdruck für die Joule'sche Wärme ein, so ergibt sich dieselbe für die Zeiteinheit zu $\lambda(\epsilon E)^2 d\tau$, also bei gegebener Feldintensität proportional mit λ .

E. Veränderlicher Zustand ohne Gesamtstrom.

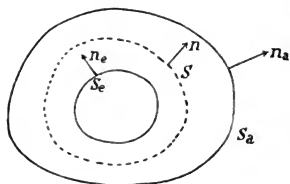
Die Gleichungen für das Innere eines homogenen Körpers lassen sich befriedigen durch die Annahmen: die magnetische Energie ist dauernd gleich Null, für die electriche besteht ein Potential; sie ändert sich zeitlich gemäss den Gleichungen:

$$(22) \quad \frac{X}{T} + \frac{\partial X}{\partial t} = 0, \quad \frac{Y}{T} + \frac{\partial Y}{\partial t} = 0, \quad \frac{Z}{T} + \frac{\partial Z}{\partial t} = 0.$$

Dieselben drücken aus, dass der electrische Gesamtstrom Null ist. Die Abwesenheit magnetischer Kräfte bedingt, dass einem beliebig gewählten Theil dieses Raumes keine Energie von aussen zugeführt wird. Das Vorhandensein eines electrischen Potentials hat zur Folge, dass auch hier, wie in B , die electrische Energie sich als Function von „Electricitätsmengen“ darstellen lässt. Die Lösung von (22) ist:

$$(23) \quad X = X_0 e^{-\frac{t}{T}}, \quad Y = Y_0 e^{-\frac{t}{T}}, \quad Z = Z_0 e^{-\frac{t}{T}}.$$

Sie sagt aus, dass die electrischen Kraftlinien bei unveränderter Form in sich zusammenfallen (wobei die verschwindende electrische Energie in Wärme verwandelt wird). Dieser Vorgang gibt die einfachste Anschauung der Bedeutung von T . — Er kann ferner dazu dienen, die Begriffe der Electricitätsmenge und der Stromintensität miteinander zu verknüpfen.



Seien S_e und S_a einander einschliessende Flächen, n_e und n_a Normalen derselben nach Angabe der Figur. Da in dem — von einem homogenen leitenden Medium erfüllten —

Zwischenraum τ durchweg $\varrho = 0$ ist, so hat nach (14):

$$\int_S \sigma dS = \int_S \frac{E_n}{\epsilon} dS$$

denselben Werth für jede Fläche S , welche S_e von S_a trennt. Die durch (19) definirte Grösse i ist also auch in unserem Falle für alle diese Flächen die gleiche, und kann in jedem Augenblicke als Intensität des von S_e nach S_a fliessenden Leitungsstromes bezeichnet werden.

Insbesondere ist:

$$i = \int_{S_e} \frac{1}{\epsilon T} E_{n_e} dS_e = \int_{S_a} \frac{1}{\epsilon T} E_{n_a} dS_a.$$

Dieser Ausdruck wird aber in unserem Falle nach (22):

$$\begin{aligned}
 i &= - \frac{\partial}{\partial t} \int_{S_e} \frac{1}{\epsilon} E_{n_e} dS = - \frac{\partial}{\partial t} \int_{S_a} \frac{1}{\epsilon} E_{n_a} dS_a \\
 &= - \frac{\partial e_e}{\partial t} = + \frac{\partial e_a}{\partial t},
 \end{aligned}$$

wo nach (13) e_e und e_a die Electricitätsmengen auf S_e und S_a sind, von denen wir die electricische Energie des eingeschlossenen Raumes τ herleiten können. Die Intensität des Leitungsstromes von S_e nach S_a kann also gedeutet werden als die in der Zeiteinheit von S_e nach S_a übergeführte Electricitätsmenge.

Es ist aber zu bemerken, dass sich uns diese Beziehung nur für die hier betrachteten ganz speciellen Verhältnisse ergeben hat. Will man die obige Deutung auf die stationäre Strömung übertragen, so muss man die Vorstellung dahin erweitern, dass der scheinbar stationäre Zustand aus einem fortwährenden Zusammenfallen und Wiedererstehen electricischer Kraftlinien hervorgeht.¹⁾

Im Vorstehenden sind — aus den angenommenen Grundgleichungen — die Begriffe der Electricitätsmenge, der magnetischen Menge, der Stromintensität, der electricischen und magnetischen Constanten entwickelt. Es ergaben sich für diese Grössen dieselben Eigenschaften, durch welche sie auch in älteren Darstellungen definirt sind. An dieser Stelle kann also der hier vorgeschlagene Lehrgang in jeden der bisher üblichen übergeführt werden.

Strassburg i. E., 7. Juni 1890.

1) Nur diese beiden speciellen Arten der Strömung (unter D und E) können hier in Frage kommen; denn nur für diese Fälle kommt der „Electricitätsmenge“ überhaupt eine Bedeutung für die Darstellung des Feldes zu.

IV. Zwei Mittel zur Erleichterung der Beobachtung electrodynamischer Wellen; von Emil Wiechert.

I. Beobachtet man das Auftreten electrodynamischer Wellen kurzer Schwingungsdauer in der ursprünglich von H. Hertz angegebenen Weise, so verursacht die Lichtschwäche der secundären Funken erhebliche Schwierigkeiten. *Diese werden bedeutend herabgemindert, wenn man die Funken mittelst eines Mikroskopes beobachtet, welches einen sehr grossen von den Funken ausgehenden Lichtkegel in das Auge gelangen lässt.*

Ich setzte mir ein solches Mikroskop zusammen aus einem Linsensystem, das einem Polarisationsmikroskope zugehört und in diesem zur Beobachtung bei stark convergentem Lichte dient, und einem Fernrohrobjectiv. Die Linearvergrösserung ist etwa 50fach. Das Mikroskop gibt verwaschene, undeutliche Bilder, erfüllt aber seinen Zweck so gut, dass es bei seiner Benutzung durchaus unnöthig ist, den Beobachtungsraum zu verdunkeln: bei hellem Tageslicht treten Fünkchen glänzend hervor, welche das unbewaffnete Auge selbst im Dunkeln nur mit Mühe sieht.

II. Die nun zu beschreibende Methode der Beobachtung electrodynamischer Wellen ist empfindlicher als die soeben besprochene und gestattet, dass eine grössere Anzahl von Personen gleichzeitig beobachtet; tageshelle Beleuchtung des Beobachtungsraumes erlaubt sie wie jene.

Man denke sich einen secundären Leiter genau so gebildet, als handle es sich darum, das Auftreten secundärer Funken zu beobachten. Electrodynamische Wellen mögen vorläufig nicht einwirken. Die beiden Hälften des secundären Leiters seien voneinander isolirt; die eine werde zur Erde abgeleitet, die andere mit einer Electricitätsquelle verbunden, welche ihr *langsam* Electricität zuführt. Wächst die Spannung bis zu einer gewissen Grenze, so springt zwischen den beiden Leiterhälften ein Funke über; die Spannung der electrisirten Hälfte fällt dabei stark ab, steigt dann wieder, bis ein neuer Funke sie vermindert u. s. w. *Bewirken electrodynamische Wellen elektrische Schwingungen in dem secundären Leiter, so werden die Funken offenbar schon bei geringerer Electricitätsanhäufung eintreten als sonst: dies ist der einfache Grundgedanke der neuen Beobachtungsmethode.*

Bei der praktischen Ausführung verbinde ich die zu electrisirende Hälfte des secundären Leiters mit einem gewöhnlichen Electroskop, welches zwei nebeneinander herabhängende Aluminiumblätter enthält. Jeder Funke wird dann durch plötzliches Zusammenfallen der Aluminiumblätter bezeichnet: auf diese Erscheinung ist die Aufmerksamkeit zu richten. Wirken electrodynamische Wellen ein, so nimmt der Maximalausschlagwinkel der Aluminiumblätter ab.

Ist die Einwirkung der electrodynamischen Wellen so heftig, dass auch ohne künstliche Electrisirung des secundären Leiters in seiner Funkenstrecke Funken auftreten würden, so bleiben die Aluminiumblätter des Electroskopes nahezu unbeweglich beisammen.

Als Electricitätsquelle diene mir anfänglich eine Wasserelectrirmaschine; jetzt benutze ich eine Wimshurstinfluenzelectrirmaschine. Ein Bindfaden von passender Länge verbindet dabei die eine Electrode mit der zu electrisirenden Hälfte des secundären Leiters; damit gar zu hohe Spannungen vermieden werden, erhalten beide Electroden Spitzen. Wird die Maschine ein paar Secunden hindurch in Gang erhalten, dann sich selbst überlassen, so genügt der in ihren Leydener Flaschen zurückbleibende Electricitätsvorrath auf viele Minuten hinaus zur Unterhaltung des bei den Beobachtungen erforderlichen Spieles.

Königsberg i. Pr., math.-phys. Labor., den 3. Juni 1890.

Nachträglicher Zusatz des Verfassers. Nachdem die obige Mittheilung zum Druck eingesandt worden war, erfuhr ich durch das Heft dieser Annalen, welches dem vorliegenden unmittelbar voraufging, dass L. Boltzmann eine Beobachtungsmethode erdacht hat, die der unter II. beschriebenen sehr ähnlich ist. Zur Empfehlung der von mir angegebenen Art der Beobachtung möchte ich besonders hervorheben, dass sie sehr anschauliche Angaben macht. Schiebt man beispielsweise einen Metallschirm weiter und weiter in den electrodynamischen Strahl hinein, welchen der Hohlspiegel des primären Leiters dem Hohlspiegel des secundären Leiters zusendet, so lehrt das beständige Anwachsen des Maximalausschlagwinkels auf das deutlichste, dass die electrodynamische Einwirkung auf den secundären Leiter schwächer und schwächer wird.

V. Ueber die elastische Symmetrie des Dolomit; von W. Voigt.

Der Umstand, dass hinsichtlich des elastischen Verhaltens jeder Krystall ein Centrum der Symmetrie besitzt, hat bekanntlich zur Folge, dass die Anzahl der in Betreff der Elasticitätsverhältnisse verschiedenen Gruppen eine viel kleinere ist, als der durch die Symmetrieverhältnisse der Form gegebenen. Nachdem von F. Neumann, G. Kirchhoff und, etwas weitergehend, von mir die Specialisirung des elastischen Potentials für die verschiedenen Krystallsysteme durchgeführt war, hat erschöpfend zuerst Hr. B. Minnigerode¹⁾ das ganze System der möglichen Potentialwerthe abgeleitet.

Folgende Zusammenstellung gibt eine Anschauung der erhaltenen Resultate.

- | | | | |
|----------------------------------|---|---------|----------------|
| I. Triklines System, | | | |
| 1) Holoëdrische | } | Gruppe, | 21 Constanten. |
| 2) Hemiëdrische | | | |
| II. Monoklines System, | | | |
| 3) Holoëdrische | } | Gruppe, | 13 Constanten. |
| 4) Hemimorphe | | | |
| 5) Hemiëdrische | | | |
| III. Rhombisches System, | | | |
| 6) Holoëdrische | } | Gruppe, | 9 Constanten. |
| 7) Hemimorphe | | | |
| 8) Hemiëdrische | | | |
| IV. Quadratisches System, | | | |
| A. 9) Holoëdrische | | | |
| 10) Trapezoëdrisch-hemiëdrische | } | Gruppe, | 6 Const. |
| 11) Sphenoidisch-hemiëdrische | | | |
| 12) Hemimorph-hemiëdrische | | | |
| B. 13) Pyramidal-hemiëdrische | | | |
| 14) Hemimorph-tetartoëdrische | } | Gruppe, | 7 Const. |
| 15) Sphenoidisch-tetartoëdrische | | | |

1) B. Minnigerode, Nachr. v. d. Götting. Ges. d. Wiss. 1884. Nr. 6. p. 195.

V. Reguläres System,

- | | | |
|-------------------------------|---|------------------|
| 16) Holoëdrische | } | Gruppe, 3 Const. |
| 17) Tetraëdrisch-hemiëdrische | | |
| 18) Plagiëdrisch-hemiëdrische | | |
| 19) Pentagonal-hemiëdrische | | |
| 20) Tetartoëdrische | | |

VI. Hexagonales System,

- | | | |
|--------------------------------------|---|-----------------------|
| A. 21) Holoëdrische | } | Gruppe, 5 Const. |
| 22) Hemimorph-hemiëdrische | | |
| 23) Trapezoëdrisch-hemiëdrische | | |
| 24) Pyramidal-hemiëdrische | | |
| 25) Erste hemimorph-tetartoëdrische | | |
| 26) Sphenoidisch-hemiëdrische | | |
| 27) Sphenoidisch-tetartoëdrische | } | Gruppe, 6 Constanten. |
| B. 28) Rhomboëdrisch-hemiëdrische | | |
| 29) Zweite hemimorph-tetartoëdrische | | |
| 30) Trapezoëdrisch-tetartoëdrische | } | Gruppe, 7 Const. |
| C. 31) Rhomboëdrisch-tetartoëdrische | | |
| 32) Ogdoëdrische | | |

Man erkennt aus dieser Tabelle leicht, dass das quadratische und hexagonale System eine Ausnahmestellung einnehmen, insofern bei ihnen allein gewisse hemiëdrische Bildungen andere elastische Symmetrieen und demgemäss andere elastische Potentiale besitzen können, als die entsprechenden holoëdrischen Gebilde; die Beobachtung allein kann entscheiden, inwiefern diese allgemeinen Möglichkeiten in der Natur wirklich stattfinden.

Für die Classe VI B sind Beispiele (Kalkspath und Quarz) von Hrn. Baumgarten und mir¹⁾ untersucht und hinsichtlich der Symmetrie von der Classe VI A (vertreten durch den von mir untersuchten Beryll²⁾) stark unterschieden gefunden worden. Es fehlten aber bisher Beobachtungen an Gliedern der Classen IV B und VI C; wegen des Interesses der hier vorliegenden Fragen habe ich mich schon lange, bislang jedoch vergeblich, bemüht, für solche passendes Material zu beschaffen. Kürzlich erhielt ich endlich von Hrn.

1) G. Baumgarten, Pogg. Ann. 152. p. 369. 1874. W. Voigt, Wied. Ann. 31. p. 701. 1887; 39. p. 412. 1890.

2) W. Voigt, Wied. Ann. 31. p. 474. 1887.

C. F. Pech in Berlin einen Dolomitrkrystall, der gestattete, die Frage zu entscheiden, *ob wirklich in der Natur die von der Theorie als allgemeinste zugelassene Symmetrie vorkommt, welche der Classe VI C entspricht*. Die folgende Mittheilung enthält die zu diesem Zwecke am Dolomit angestellten Beobachtungen.

Die Krystalle des Dolomit gehören zu der rhomboëdrisch-tetartoëdrischen Gruppe (31). Der mir vorliegende, aus der Gegend von Viesch im Wallis stammend, maass längs der Rhomboëderkanten ungefähr 13, 16 und 20 mm und war zum grössten Theil klar und sprungfrei. Ein kleiner Zwillings (Zwillingsaxe normal zur Basis) war nahe der einen Ecke sichtbar. Hr. F. Becke in Czernowitz hat die Güte gehabt, den Krystall zunächst äusserlich genau zu untersuchen, hat ihn dabei sicher als Dolomit erkannt und, ausser der bezeichneten, Zwillingsbildungen äusserlich nicht unzweifelhaft constatiren können. Ich habe darnach den Krystall parallel der grössten Begrenzungsfläche in drei Platten zerlegen lassen und diese mit kochender Salzsäure geätzt.

Hierbei ergab sich, dass das oben erwähnte Zwillings-individuum in Form einer spitzen Pyramide sich fast durch den ganzen Krystall hindurch fortsetzte, dass aber im übrigen der Krystall merklich homogen war.

Wenn schon von vornherein die geringe Grösse des Krystalles die Bestimmung aller Elasticitätsconstanten unmöglich machte, so wurde durch den beschriebenen Befund selbst die Durchführung einer Reihe von Messungen, welche zusammengenommen ein anschauliches Bild zu geben geeignet wären, ausserordentlich erschwert.

Der Plan, nach welchem ich vorging, war folgender.

Das System der Elasticitätsconstanten c_{hk} schreibt sich nach der in meinen früheren bezüglichen Arbeiten gewählten Darstellung für die Classe VIC, falls man die Z-Richtung zur dreizähligen Symmetrieaxe wählt:

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{cccccc} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & -c_{23} & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & -c_{14} & c_{23} & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ c_{14} & -c_{14} & 0 & c_{44} & 0 & c_{35} \\ -c_{23} & c_{23} & 0 & 0 & c_{44} & c_{14} \\ 0 & 0 & 0 & c_{23} & c_{14} & \frac{c_{11} - c_{12}}{2} \end{array} \right.$$

Diesem entspricht das folgende System der Determinantenverhältnisse s_{hk} , für welche ich den Namen der Elastizitätsmodule vorgeschlagen habe:

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{cccccc} s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} & -s_{25} & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{13} & -s_{14} & s_{25} & 0 \\ s_{13} & s_{13} & s_{33} & 0 & 0 & 0 \\ s_{14} & -s_{14} & 0 & s_{44} & 0 & 2s_{25} \\ -s_{25} & s_{25} & 0 & 0 & s_{44} & 2s_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 2s_{25} & 2s_{14} & 2(s_{11} - s_{12}). \end{array} \right.$$

Da nun der allgemeine Werth des Dehnungscoefficienten E für eine durch die Richtungs cosinus α, β, γ gegebene Richtung bestimmt ist durch:

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} E = s_{11}\alpha^4 + s_{22}\beta^4 + s_{33}\gamma^4 \\ \quad + (s_{44} + 2s_{23})\beta^2\gamma^2 + (s_{55} + 2s_{31})\gamma^2\alpha^2 + (s_{44} + 2s_{12})\alpha^2\beta^2 \\ \quad + 2\alpha^2[(s_{14} + s_{56})\beta\gamma + s_{15}\gamma\alpha + s_{16}\alpha\beta] \\ \quad + 2\beta^2[s_{24}\beta\gamma + (s_{25} + s_{61})\gamma\alpha + s_{26}\alpha\beta] \\ \quad + 2\gamma^2[s_{34}\beta\gamma + s_{35}\gamma\alpha + (s_{36} + s_{45})\alpha\beta], \end{array} \right.$$

so erhält man den der Classe VIC entsprechenden Werth in folgender Form:

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} E = s_{11}(1 - \gamma^2)^2 + s_{33}\gamma^4 + (s_{44} + 2s_{23})\gamma^2(1 - \gamma^2) \\ \quad + 2s_{14}\beta\gamma(3\alpha^2 - \beta^2) + 2s_{25}\alpha\gamma(3\beta^2 - \alpha^2). \end{array} \right.$$

Dieser Ausdruck geht in den der Classe VIB entsprechenden über (die X -Axe als zweizählige elastische Symmetrieaxe vorausgesetzt), wenn man

$$s_{25} = 0,$$

in den der Classe VIA zugehörigen, wenn man auch

$$s_{14} = 0$$

setzt. Die für die Classe VIB, resp. VIC charakteristischen Constanten s_{14} und s_{25} treten also in E völlig gesondert auf.

Es ist bemerkenswerth, dass, wie niedrig immer die Symmetrie der Classe VIC ist, doch die Oberfläche, welche man erhält, indem man E als Strecke auf der Richtung α, β, γ aufträgt, einige centrale Schnitte von hoher Symmetrie besitzt. So ist der durch $\gamma = 0$ gegebene Aequatorialschnitt ein Kreis und der Meridianschnitt, dessen Neigung ψ gegen die YZ -Ebene durch die Beziehung $0 = s_{14} \operatorname{tg} \psi (3 - \operatorname{tg}^2 \psi) + s_{25} (3 \operatorname{tg}^2 \psi - 1)$ gegeben ist, hat den polaren und äquatorialen Durchmesser zu Symmetrielinien.

Um alle fünf Constanten des allgemeinen Gesetzes für E zu bestimmen, wäre die Beobachtung der Biegungen von fünf Gattungen von Stäbchen erforderlich gewesen; da nun der vorliegende Krystall die Anfertigung dieser Zahl nicht gestattete, so entschloss ich mich, den Verlauf von E in einer charakteristischen Ebene zu untersuchen. Die tafelförmige Ausbildung des Krystalles liess eine Fläche des Spaltungsrhomboëders hierzu besonders geeignet erscheinen.

Legen wir die YZ-Ebene in eine Symmetrieebene des Spaltungsrhomboëders und lassen die +Y-Axe aus einer oberen Rhomboëderfläche austreten, so gilt für alle Richtungen, welche in einer Ebene liegen, deren Normale den Winkel der +Y- und +Z-Axe halbirt, die Beziehung:

$$\beta = -\gamma,$$

woraus auch folgt:

$$\alpha^2 + 2\gamma^2 = 1.$$

Das Gesetz der Dehnungscoëfficienten innerhalb einer Ebene, welche normal zur YZ-Ebene steht und den Winkel des zweiten, resp. vierten Quadranten halbirt, ist hiernach:

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} E = s_{11}(1 - \gamma^2)^2 + s_{33}\gamma^4 + (s_{44} + 2s_{23})\gamma^2(1 - \gamma^2) \\ \quad - 2s_{14}\gamma^2(3 - 7\gamma^2) + 2s_{25}\alpha\gamma(5\gamma^2 - 1), \\ \quad \alpha^2 + 2\gamma^2 = 1. \end{array} \right.$$

Da diese Ebene die X-Axe enthält, so führt man passend den Winkel φ ein, welchen die untersuchte Richtung mit dieser Axe bildet; es ist nämlich:

$$\alpha = \cos \varphi, \quad \gamma = \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \varphi,$$

und man kann schreiben:

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} E = s_{11} \left(\frac{1 + \alpha^2}{2} \right)^2 + s_{33} \left(\frac{1 - \alpha^2}{2} \right)^2 + (s_{44} + 2s_{23}) \frac{(1 + \alpha^2)(1 - \alpha^2)}{4} \\ \quad - 2s_{14} \frac{(1 - \alpha^2)(7\alpha^2 - 1)}{4} + 2s_{25} \frac{\alpha\gamma(3 - 5\alpha^2)}{2}, \text{ oder auch:} \\ = s_{11} - \frac{1}{2} \sin^2 \varphi (2s_{11} + 6s_{14} - s_{44} - 2s_{23}) \\ \quad + \frac{1}{4} \sin^4 \varphi (s_{11} + s_{33} - s_{44} - 2s_{23} + 14s_{14}) \\ \quad + \frac{1}{2} \sqrt{2} \cos \varphi \sin \varphi (5 \sin^2 \varphi - 2) s_{25}. \end{array} \right.$$

In diesem Gesetz für E treten vier Aggregate von Constanten auf, es muss also durch die Beobachtung von vier

Gattungen von Stäbchen möglich sein, den ganzen Verlauf des Dehnungscoefficienten in dieser Ebene zu bestimmen; da das für die Classe VIC charakteristische s_{25} in ein zur YZ -Ebene unsymmetrisches Glied multiplicirt erscheint, so entscheidet eine Beobachtung, welche die entsprechende Unsymmetrie des Verlaufes von E nachweist, zugleich darüber, ob die wahre elastische Symmetrie des Dolomit dem von der Theorie gelieferten allgemeinsten Gesetz entspricht.

Die Flächen des Spaltungsrhomboëders liegen nahe so, wie in den obigen Formeln vorausgesetzt ist; die kleine Abweichung von ca. 1° wurde durch Schleifen angenähert beseitigt; ich werde aber der Kürze halber die so erhaltene Fläche als Spaltungsebene des Dolomit bezeichnen.

Es handelte sich nunmehr darum, festzustellen, welche Richtungen den Stäbchen zu geben wären, um möglichst vorthellhaft zu beobachten.

Da das Hauptziel der Arbeit die Constatirung einer etwaigen Unsymmetrie des elastischen Verhaltens in Bezug auf die YZ -Ebene war, so musste dem unsymmetrischen Glied:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} s_{25} \sin \varphi \cos \varphi (5 \sin^2 \varphi - 2)$$

ein möglichst grosser Einfluss gewährt werden.

Dies Glied verschwindet in den Richtungen:

$$\varphi = 0, \quad \varphi = 90, \quad \varphi = \pm 39,3^\circ$$

und nimmt in den Richtungen:

$$\varphi = \pm 21,5^\circ, \quad \varphi = \pm 65,6^\circ$$

grösste und kleinste Werthe an; unter diesen haben die dem letzteren Winkel entsprechenden die grössten absoluten Beträge. Es hätte sonach nahe gelegen, zwei Gattungen von Stäbchen diesen Richtungen parallel schneiden zu lassen; indess wäre dann wenigstens die eine Gattung äusserst kurz ausgefallen. Demgemäss entschied ich mich für die Wahl der vier Gattungen von Stäbchen, welche folgenden Winkelwerthen entsprechen:

1) $\varphi = 0^\circ$	Bezeichnung A ,
2) $\varphi = 90^\circ$	„ B ,
3) $\varphi = -21,5^\circ$	„ C ,
4) $\varphi = +21,5^\circ$	„ D .

Hr. Dr. W. Steeg und Reuter in Bad Homburg hat diese Stäbchen mit grosser Sorgfalt angefertigt, — leider hat die grosse Spaltbarkeit und Sprödigkeit des Materiales ziemlich viel Verlust durch Bruch zur Folge gehabt.

Bei der geringen Länge der Stäbchen war eine erhebliche Genauigkeit der Resultate nicht zu erwarten; es schien daher genügend, die Dicken der Stäbchen nur längs der Mittellinien auf den Breitseiten zu messen; Hr. Dr. Drude hat diese Bestimmungen freundlichst ausgeführt.

Die Biegungsbeobachtungen wurden dadurch sehr erschwert, dass die Eindrückung der Lagerschneiden η' bei mehreren Stäbchen einen so grossen Bruchtheil der beobachteten Gesamtbiegung η ausmachte, dass alle die früher erwähnten Schwierigkeiten¹⁾, welche die genaue Bestimmung dieses Fehlers mit sich führt, ausserordentlich hervortraten. Dies gilt besonders von den Stäbchen CII und CIII, deren Länge so gering war, dass sie sich nicht — wie zur directen Elimination des Fehlers erforderlich — in zwei merklich verschiedenen Längen biegen liessen; die Einrichtung meines Apparates gestattet nicht, kürzere Längen als ca. 13 mm zu benutzen. Für die genannten Stäbchen musste demgemäss ein Werth für η' angenommen werden, der bei anderen ähnlichen Stäben (DI, II, III) beobachtet worden war.

Die folgende Tabelle enthält in gewohnter Weise zunächst Länge (L), Breite (B), Dicke (D) der benutzten Stäbchen, erstere in Millimetern, letztere in Trommeltheilen des Sphärometers (1/992,6 mm), die Belastung (P) in Grammen; sodann die gemessene Gesamtbiegung (η) und die aus einer Beobachtung mit kleinerer Länge ($L = 13,07$ oder $14,07$ mm)²⁾ geschlossene Eindrückung der Lagerschneiden (η'), beide in Theilen der Beobachtungsscala (0,032954 mm), endlich den nach der Formel:

$$E = \frac{PL^3}{4D^3B(\eta - \eta')} = \frac{1}{E}$$

berechneten „Dehnungswiderstand“ E , sowie bei dem jedes-

1) W. Voigt, Wied. Ann. **34**. p. 991. 1888.

2) 0,07 mm ist die an den Ablesungen des Apparates anzubringende Correction.

maligen Mittelwerth den entsprechenden „Dehnungscoefficienten“ E.

A I.	$L = 24,07,$ $\eta = 78,9,$	$B = 2807,$ $\eta' = 2,9,$	$D = 569,$	$P = 50,$ $E = 14\ 600\ 000.$
A II.	$L = 24,07,$ $\eta = 78,1,$	$B = 2804,$ $\eta' = 2,4,$	$D = 568,$	$P = 50,$ $E = 14\ 700\ 000.$
A III.	$L = 18,07,$ $\eta = 49,2,$	$B = 2500,$ $\eta' = 3,2,$	$D = 556,$	$P = 60,$ $E = 14\ 400\ 000.$
Gesamtmittel		$E_A = 14\ 600\ 000,$		$E_A = 6,85 \cdot 10^{-8}.$
B I.	$L = 19,07,$ $\eta = 53,2,$	$B = 3808,$ $\eta' = 4,0,$	$D = 570,$	$P = 50,$ $E = 8\ 240\ 000.$
	$L = 18,07,$ $\eta = 54,2,$	$\eta' = 4,3,$		$P = 60,$ $E = 8\ 280\ 000.$
B II.	$L = 18,07,$ $\eta = 42,0,$	$B = 4075,$ $\eta' = 4,0,$	$D = 567,$	$P = 50,$ $E = 8\ 360\ 000.$
	$L = 18,07,$ $\eta = 50,7,$	$\eta' = 4,3,$		$P = 60,$ $E = 8\ 440\ 000.$
Gesamtmittel		$E_B = 8\ 330\ 000,$		$E_B = 12,00 \cdot 10^{-8}.$
C I.	$L = 18,07,$ $\eta = 28,2,$	$B = 1717,$ $\eta' = 2,0,$	$D = 572,1,$	$P = 25,$ $E = 14\ 400\ 000.$
	$L = 20,07,$ $\eta = 38,0,$	$\eta' = 2,0,$		$P = 25,$ $E = 14\ 400\ 000.$
C II.	$L = 14,07,$ $\eta = 19,6,$	$B = 2570,$ $\eta' = 2,3,$	$D = 569,$	$P = 50,$ $E = 14\ 000\ 000.$
	$L = 13,07,$ $\eta = 16,0,$	$\eta' = 2,3,$		$P = 50,$ $E = 14\ 200\ 000.$
C III.	$L = 13,07,$ $\eta = 16,6,$	$B = 2570,$ $\eta' = 2,3,$	$D = 556,$	$P = 50,$ $E = 14\ 600\ 000.$
Gesamtmittel		$E_C = 14\ 400\ 000,$		$E_C = 6,94 \cdot 10^{-8}.$
D I.	$L = 20,07,$ $\eta = 39,3,$	$B = 2580,$ $\eta' = 2,3,$	$D = 573,$	$P = 50,$ $E = 18\ 600\ 000.$
D II.	$L = 20,07,$ $\eta = 39,6,$	$B = 2580,$ $\eta' = 2,3,$	$D = 568,$	$P = 50,$ $E = 18\ 800\ 000.$
D III.	$L = 20,07,$ $\eta = 40,7,$	$B = 2573,$ $\eta' = 2,3,$	$D = 567,$	$P = 50,$ $E = 18\ 500\ 000.$
Gesamtmittel		$E_D = 18\ 700\ 000,$		$E_D = 5,35 \cdot 10^{-8}.$

Die erhaltenen Resultate:

$$\begin{aligned}
 E_A &= 6,85 \cdot 10^{-8} & \text{für } \varphi &= 0, \\
 E_B &= 12,00 \cdot 10^{-8} & \text{„ } \varphi &= 90^0, \\
 E_C &= 6,94 \cdot 10^{-8} & \text{„ } \varphi &= -21,5^0, \\
 E_D &= 5,35 \cdot 10^{-8} & \text{„ } \varphi &= +21,5^0
 \end{aligned}$$

zeigen zunächst eine sehr bedeutende Verschiedenheit der Werthe von E für die beiden zur X -Axe symmetrisch liegenden Richtungen C und D .

Die durch die Theorie für die Gruppe VI C vorausgesagte Unsymmetrie ist durch die Beobachtung als bei Dolomit wirklich vorhanden erwiesen.

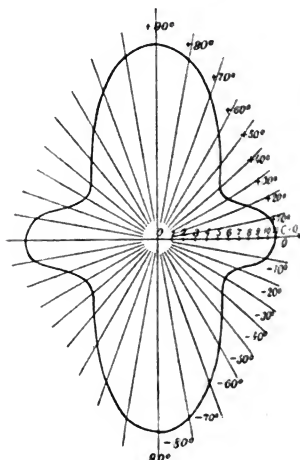
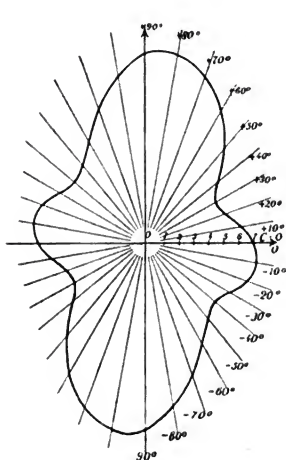
Ferner gestatten sie für Dolomit die Constanten der Formel (6), welche E für beliebige Richtungen einer Spaltungsebene ergibt, und damit den ganzen Verlauf dieser Function zu bestimmen.

Schreibt man kurz:

$$(7) \quad E = a - b \sin^2 \varphi + c \sin^4 \varphi + d \sin \varphi \cos \varphi (5 \sin^2 \varphi - 2),$$

so gelten für Dolomit folgende Werthe:

$$a = 6,85 \cdot 10^{-8}, \quad b = 6,87 \cdot 10^{-8}, \quad c = 12,02 \cdot 10^{-8}, \quad d = 1,76 \cdot 10^{-8}.$$



Verlauf der Curve des elastischen Dehnungscoefficienten
in der Fläche des Spaltungsrhomboëders
von Dolomit von Kalkspath.

Die durch Construction von E als $f(\varphi)$ resultirende Curve ist in der ersten der obenstehenden Figur dargestellt.

Von grossem Interesse ist ihre Vergleichung mit der für eine Spaltungsfläche bei Kalkspath gültigen. Nach den von Baumgarten und mir bestimmten Zahlen¹⁾ findet sich hier:

$$a = 11,14 \cdot 10^{-8}, \quad b = 22,56 \cdot 10^{-8}, \quad c = 30,74 \cdot 10^{-8}, \quad d = 0.$$

Die hierdurch gegebene Curve ist in der zweiten Figur dargestellt, aber nur in zwei Drittel desjenigen Maassstabes, welcher bei der Dolomitcurve benutzt ist, da die absoluten Werthe von E bei Kalkspath im Mittel um die Hälfte grösser ausfallen, als bei Dolomit. — Dolomit bietet also einen erheblich grösseren elastischen Widerstand dar.

Man erkennt, wie der Verlauf beider Curven eine gewisse Aehnlichkeit besitzt; aber diejenige des Dolomit erscheint um die Normale zur Spaltungsebene gedreht und zugleich so verzerrt, dass sie die Symmetrielinien verloren hat.

Göttingen, den 18. Mai 1890.

1) W. Voigt, Wied. Ann. **39**. p. 430. 1890.

VI. Ueber den Zusammenklang zweier einfacher Töne; von W. Voigt.

(Aus d. Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. zu Gött.; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Bezüglich des in der Ueberschrift genannten Problems liegen einander scheinbar stark widersprechende Beobachtungen vor.

Während Hr. v. Helmholtz¹⁾ u. a. beim gleichzeitigen Erklingen zweier einfacher Töne von den Schwingungszahlen n_1 und n_2 , von denen $n_2 < n_1$ sein mag, noch Töne von den Schwingungszahlen:

$$n_2 - n_1 \text{ und } n_2 + n_1$$

wahrgenommen hat, so findet Hr. R. König²⁾ Töne von den Schwingungszahlen:

$$n_2 - \nu n_1, \quad (\nu + 1)n_1 - n_2,$$

— vorausgesetzt, dass ν eine ganze Zahl ist, also νn_1 und $(\nu + 1)n_1$ die Schwingungszahlen derjenigen beiden harmonischen Obertöne des tieferen Tones sind, welche den höheren unmittelbar einschliessen; die vorgenannten Töne dagegen vermochte Hr. König in so wenigen und unsicheren Fällen zu hören, dass er die Ansicht ausspricht:

Die Existenz von Summen- und Differenztönen kann bis jetzt mit einiger Sicherheit durch keinen Versuch bewiesen werden.³⁾

Was die Erklärung der beobachteten Erscheinungen angeht, so hat Hr. v. Helmholtz bekanntlich die Annahme gemacht, dass in den Fällen, wo Combinationstöne gehört werden, die primären Töne durch Schwingungen von so grosser Amplitude hervorgebracht werden, dass die Anwen-

1) v. Helmholtz, Pogg. Ann. 99. p. 497. 1865, Akustik (Braunschweig 1870) p. 239.

2) R. König, Pogg. Ann. 157. p. 177. 1876, Quelques expériences d'Acoustique. (Paris 1882) p. 87, Wied. Ann. 39. p. 395. 1890.

3) Berichtigung des Pogg. Ann. 157. p. 236 unter III ausgesprochenen Satzes in des Autors Buch „Quelques expériences d'Acoustique“, p. 147. Nr. III.

dung der gewöhnlichen lineären Differentialgleichungen nicht mehr zulässig ist. Zugegeben indess, dass in dem Fall der Sirene und der Zungenpfeifen, wo neben den Schwingungen zugleich Luftströmungen stattfinden, diese Voraussetzungen zutreffen, so ist doch in dem besonders wichtigen Falle von Stimmgabeltönen, die fast allein einfache Sinusschwingungen liefern, diese Annahme umsomehr abzuweisen, als durch neue Beobachtungen von Hrn. Kayser¹⁾ gezeigt ist, dass bei solchen innerhalb weitester Grenzen der Intensität die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles constant ist, also die lineären Schallgleichungen merklich erfüllt sind.

Hr. König hingegen erklärt die von ihm beobachteten Töne, wie zuerst Lagrange²⁾ aus den Stößen der primären Töne und weist durch besondere sinnreiche Experimente nach, dass unser Ohr die Eigenschaft besitzt, regelmässig wiederkehrende einzelne Impulse, deren Intensität periodisch wechselt, zu einem Ton zusammenzufassen von der Höhe, welche ein einfacher Ton mit gleicher Periode besitzt.

Das Princip der Erklärung scheint mir hierdurch für diejenigen Fälle der Zusammenwirkung zweier einfacher Töne, welche die Benutzung der lineären Schallgleichungen gestatten, völlig sichergestellt zu sein, — es fehlte aber bisher noch die strenge theoretische Ableitung der verschiedenen möglichen Combinations- oder Stosstöne aus demselben.

Als ich diese nun kürzlich versuchte, bemerkte ich sehr bald, dass aus dem aufgestellten Princip je nach Umständen sowohl die Helmholtz'schen — ich benutze der Kürze wegen diese Bezeichnung — Differenz- und Summationstöne als die König'schen Stosstöne folgen, und dass die für das eine und andere maassgebenden Bedingungen sicher bei den König'schen, sehr wahrscheinlich bei den Helmholtz'schen Beobachtungen vorgelegen haben.

Die Ableitung der hiermit skizzirten Resultate bildet den Inhalt der folgenden Mittheilung.

Der allgemeinste Ansatz für eine aus zwei einfachen Sinusschwingungen zusammengesetzte Bewegung ist:

$$(1) \quad u = a_1 \sin(\tau_1 t - \delta_1) + a_2 \sin(\tau_2 t - \delta_2).$$

1) H. Kayser, Wied. Ann. 6. p. 465. 1879.

2) Lagrange, Misc. Soc. Taur. 1795.

Hierin ist τ_h kurz für $2\pi/T_h$ gesetzt; es ist τ_h also mit der Schwingungszahl n_h proportional und mag beiläufig „Schwingungsindex“ genannt werden. Der absolute Werth der Verzögerungen δ_1 und δ_2 kann durch Veränderung des Anfangspunktes für die Zeit t um gleiche Beträge geändert werden; gegeben zu denken ist nur die Differenz $\delta_2 - \delta_1 = \delta$. Wir setzen demgemäss $\delta_1 = 0$, $\delta_2 = \delta$.

Maxima und Minima von u finden statt für Werthe t_h von t , gegeben durch die Gleichung:

$$(2) \quad 0 = a_1 \tau_1 \cos \tau_1 t_h + a_2 \tau_2 \cos(\tau_2 t_h - \delta);$$

die ihnen entsprechenden Werthe von u seien mit U_h bezeichnet, sodass also gilt:

$$(3) \quad U_h = a_1 \sin \tau_1 t_h + a_2 \sin(\tau_2 t_h - \delta).$$

Die Wurzeln t_h der Gleichung (2) folgen im allgemeinen keinem einfachen Gesetz, indessen sind zwei specielle, in gewisser Hinsicht extreme Fälle leicht zu erledigen.

I. Es sei:

$$a_1 \tau_1 = a_2 \tau_2,$$

d. h. die lebendige Kraft beider zur Wechselwirkung gelangenden einfachen Schwingungen sei gleich.¹⁾

Dann schreibt sich die Gleichung (2):

$$\cos \frac{1}{2}((\tau_2 + \tau_1)t_h - \delta) \cdot \cos \frac{1}{2}((\tau_2 - \tau_1)t_h - \delta) = 0;$$

sie ergibt zwei Gattungen von Wurzeln, die durch t_h' und t_h'' bezeichnet seien und deren Werthe folgen aus:

$$(4) \quad \begin{cases} (\tau_2 + \tau_1)t_h' - \delta = (2h + 1)\pi, \\ (\tau_2 - \tau_1)t_h'' - \delta = (2h + 1)\pi. \end{cases}$$

Die ihnen entsprechenden beiden Gattungen extremer Werthe von u , nämlich U_h' und U_h'' , finden wir am einfachsten, indem wir schreiben:

$$U_h = (a_2 + a_1) \sin \frac{(\tau_2 + \tau_1)t_h - \delta}{2} \cos \frac{(\tau_2 - \tau_1)t_h - \delta}{2} \\ + (a_2 - a_1) \sin \frac{(\tau_2 - \tau_1)t_h - \delta}{2} \cos \frac{(\tau_2 + \tau_1)t_h - \delta}{2}.$$

Da nämlich:

$$\sin\left(\frac{2h+1}{2}\pi\right) = -1^h$$

1) Dieser Fall ist von demjenigen gleicher Amplitude $a_1 = a_2$, der mitunter für theoretische Betrachtungen benutzt wird, wohl zu unterscheiden.

ist, so gibt sich:

$$(5) \quad \begin{cases} U_h' = (-1)^h (a_2 + a_1) \cos \frac{(\tau_2 - \tau_1) t_h' - \delta}{2}, \\ U_h'' = (-1)^h (a_2 - a_1) \cos \frac{(\tau_2 + \tau_1) t_h'' - \delta}{2}. \end{cases}$$

Diese Werthe ergeben aber, wenn man sie durch die stetig wachsenden t_h entsprechende Sinuslinien verbindet, wegen des Factors $(-1)^h$ keine einfache Sinuscurve, sondern die Superposition je zweier gleicher, welche um die halbe betreffende Periode gegeneinander verschoben sind; *diese Combination besitzt die halbe Periode einer einfachen Reihe.*

Hieraus folgt, dass bei der gemachten Voraussetzung gleicher lebendiger Kraft die beiden einfachen Sinusschwingungen absolute Maxima und Minima der resultirenden Amplituden liefern, in Perioden, wie sie zwei einfachen Tönen mit den Indices:

$$\tau_2 - \tau_1 \quad \text{und} \quad \tau_2 + \tau_1$$

entsprechen.

Die Wahrnehmung der beiden Gattungen von Perioden durch das Ohr wird um so deutlicher sein, je mehr Glieder der ganzen Reihen der U_h' , resp. U_h'' in einer jeden Periode vorhanden sind.

Man erkennt aus den Formeln (5) sogleich, dass wegen der Nenner, welche t_h' und t_h'' in den Ausdrücken:

$$6) \quad t_h' = \frac{(2h+1)\pi + \delta}{\tau_2 + \tau_1}, \quad t_h'' = \frac{(2h+1)\pi + \delta}{\tau_2 - \tau_1}$$

besitzen, stets eine erheblich grössere Zahl Glieder der U_h' in eine Periode fallen, als der U_h'' ; daraus folgt aber schon allein und ganz abgesehen von der Amplitude, dass bei den gemachten Annahmen die Differenztöne $(\tau_2 - \tau_1)$ ungleich deutlicher wahrnehmbar sein müssen, als die Summations-töne.

Dies übersieht man noch deutlicher, wenn man die Schwingungszeiten dieser Töne und die Perioden der sie bildenden U_h ins Auge fasst. Für die Differenztöne sind die Schwingungsdauern T_- , nämlich resp.:

$$T_- = \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2}$$

die Perioden P_- der U_h' gleich:

$$P_- = \frac{T_1 T_2}{T_1 + T_2},$$

für die Summationstöne umgekehrt, sodass bei letzteren höchstens ein extremer Werth U_h'' in jede Periode fällt.

Bildet man den vollständigen Werth:

$$(7) \quad U_h'' = (-1)^h (a_2 - a_1) \cos \left(\frac{\tau_2 + \tau_1}{\tau_2 - \tau_1} (2h + 1) \frac{\pi}{2} + \frac{\tau_1 \delta}{\tau_2 - \tau_1} \right),$$

so erkennt man, dass für Töne, deren Indices dem Gesetz:

$$\tau_1 : \tau_2 = n : n + 1$$

folgen, wie dies bei den Gliedern der Octave, Quinte, Quarte, grosser und kleiner Terz gilt, U_h'' die Form annimmt:

$$\begin{aligned} U_h'' &= (-1)^h (a_2 - a_1) \cos \left((2n + 1) (2h + 1) \frac{\pi}{2} + n\delta \right), \\ &= (-1)^n (a_2 - a_1) \sin(n\delta). \end{aligned}$$

Hieraus folgt, dass in den angegebenen Fällen die Glieder der Reihe der U_h'' sämmtlich gleich sind; die dem Summationston entsprechende Periode dürfte hiernach für das Ohr ganz un wahrnehmbar sein, denn dieses wird eine Reihe gleicher Impulse offenbar nur als einen Ton derjenigen Schwingungsdauer empfinden, die dem Abstand der Impulse entspricht, d. h. hier als Differenzton.

Gilt ferner: $\tau_1 : \tau_2 = n : n + 2$,

wie dies bei der Duodecime und grossen Sexte stattfindet, so haben wir:

$$\begin{aligned} U_h'' &= (-1)^h (a_2 - a_1) \cos \left((n + 1) (2h + 1) \frac{\pi}{2} + \frac{n\delta}{2} \right) \\ &= \begin{cases} (-1)^{h+n} (a_2 - a_1) \sin \left(\frac{n\delta}{2} \right) & \text{für gerades } n, \\ (-1)^{h+\frac{n+1}{2}} (a_2 - a_1) \cos \left(\frac{n\delta}{2} \right) & \text{für ungerades } n. \end{cases} \end{aligned}$$

Hier treten die Glieder der Reihe der U_h'' zwar absolut gleich, aber mit entgegengesetztem Vorzeichen auf; wenn auch im ganzen sehr unwahrscheinlich, dürfte hier schon eher die Wahrnehmung eines Summationstones möglich sein.

Erst Töne mit dem Verhältniss:

$$\tau_1 : \tau_2 = n : n + m \text{ für } m \geq 3$$

geben den U_h'' verschiedene absolute Werthe; von den Intervallen mit $m = 3$ kommt besonders die kleine Sexte in Betracht.

Nach dem im Vorstehenden Entwickelten kann es nicht Wunder nehmen, wenn die Frage der Wahrnehmbarkeit, ja der „Existenz“ der Summationstöne sehr häufig in durchaus negativer Weise beantwortet wird. Selbst bei den im Obigen gemachten, wie wir sehen werden, günstigen Annahmen erscheint ihre Beobachtung im Falle die primären Töne das Intervall der Octave, Quinte, Quarte und Terz besitzen, fast ausgeschlossen, bei grosser Sexte und Duodecime sehr fraglich.

Wenn also trotzdem von einzelnen Beobachtern Summationstöne gehört worden sind, so ist, falls diese Töne objectiv im äusseren Luftraum nachweisbar waren, wahrscheinlich, dass bei ihren Experimenten die Schwingungen so grosse Elongationen besaßen, dass die lineäre Form der Schallgleichungen nicht mehr zulässig waren — falls sie nur im Ohre zu Stande kamen, dass sie zu meist durch dessen anatomische Eigenthümlichkeiten bedingt waren.¹⁾

Wesentlich aber ist das Resultat, dass bei zwei einfachen Tönen gleicher lebendiger Kraft Differenztöne und Summationstöne theoretisch auch in Fällen auftreten können, wo das Princip der Coexistenz der Schwingungen anwendbar ist.

II. Sind die Amplituden des höheren Tones (τ_2) soviel kleiner, als die des tieferen (τ_1), dass die Zusammenwirkung beider nur eine Veränderung der Maxima und Minima der dem letzteren entsprechenden Elongationen u_1 , aber keine neuen Maxima und Minima hervorruft, so ist in der Gl. (2) $u_2 \tau_2$ als klein gegen $u_1 \tau_1$ zu betrachten.

Damit ist noch nicht vorausgesetzt, dass die wahrgenommene Intensität des höheren Tones erheblich unterhalb derjenigen des tieferen sein muss; es scheint vielmehr, dass bei zwei Tönen, die sich beträchtlich in ihrer Höhe unterscheiden — und auf diesen Fall kommt es im Folgenden besonders an — der tiefere uns erst bei erheblich grösserer lebendiger Kraft der ausgesandten Bewegung vernehmbar wird, als der höhere.

Die Gleichung (2) lässt sich in diesem Falle durch eine

1) Vgl. übrigens W. Preyer, Wied. Ann. 38. p. 131. 1889.

Annäherung behandeln, indem man die Wurzeln t_h , welche sich aus dem Verschwinden des ersten Gliedes allein als erste Näherung ergeben, nämlich:

$$t_h = \frac{(2h+1)\pi}{2\tau_1}$$

in das zweite einsetzt, um dadurch eine zweite Näherung zu erhalten. Dies führt zu:

$$a_1 \tau_1 \cos \tau_1 t_h + a_2 \tau_2 \cos \left(\frac{(2h+1)\tau_2\pi}{2\tau_1} - \delta \right) = 0,$$

woraus folgt, wenn man das zweite Glied mit dem Factor $(-1)^h \sin \tau_1 t_h$, welcher in erster Näherung gleich 1 ist, multiplicirt:

$$(8) \quad \cos \left[\tau_1 t_h - \frac{a_2 \tau_2}{a_1 \tau_1} (-1)^h \cos \left(\frac{(2h+1)\tau_2\pi}{2\tau_1} - \delta \right) \right] = 0.$$

Wir erhalten also, indem wir das zweite Glied, welches erster Ordnung ist, kurz mit η_h bezeichnen, als Resultat:

$$(9) \quad \tau_1 t_h = \frac{2h+1}{2} \pi + \eta_h.$$

Der Werth von η_h ist hier nur für die Beurtheilung des Grades der Annäherung von Bedeutung. Setzen wir nämlich das Resultat (8) in die Gleichung (3) ein, so folgt, wenn wir wieder die zweite Ordnung vernachlässigen, der von η_h freie Werth:

$$(10) \quad U_h = a_1 (-1)^h + a_2 \sin \left(\frac{\tau_2}{\tau_1} \frac{2h+1}{2} \pi - \delta \right).$$

Diesen Ausdruck können wir umformen, indem wir entweder:

$$(11) \quad \begin{aligned} \tau_2 &= \nu \tau_1 + \mathcal{A}' & \text{oder:} \\ \tau_2 &= (\nu + 1) \tau_1 - \mathcal{A}'' \end{aligned}$$

setzen, worin also $\mathcal{A}' + \mathcal{A}'' = \tau_1$ sein muss und $\mathcal{A}'$ und $\mathcal{A}''$ positiv sein mag.

Ist ν eine ganze Zahl, so sind $\nu \tau_1$ und $(\nu + 1) \tau_1$ die Indices derjenigen harmonischen Obertöne des tieferen Tones, welche den höheren Ton direct einschliessen.

Zugleich treten dann Glieder unter dem sinus in (10) hervor, sodass die Periode des zweiten Gliedes variirt. Wir erhalten nämlich:

1) falls ν gerade, $= 2\mu$ ist, die beiden Formen:

$$(12) \quad \begin{cases} (U_h')_I = a_1(-1)^h + a_2(-1)^\mu \sin\left(\frac{A'}{\tau_1} \frac{2h+1}{2} \pi - \delta\right), \\ (U_h'')_I = a_1(-1)^h + a_2(-1)^{\mu+h} \cos\left(\frac{A''}{\tau_1} \frac{2h+1}{2} \pi + \delta\right), \end{cases}$$

II) falls ν ungerade, $= 2\mu + 1$ ist, die anderen:

$$(13) \quad \begin{cases} (U_h')_{II} = a_1(-1)^h + a_2(-1)^{\mu+h} \cos\left(\frac{A'}{\tau_1} \frac{2h+1}{2} \pi - \delta\right), \\ (U_h'')_{II} = a_1(-1)^h + a_2(-1)^\mu \sin\left(\frac{A''}{\tau_1} \frac{2h+1}{2} \pi + \delta\right), \end{cases}$$

Die Periode dieser Ausdrücke, welche wegen der mit h wechselnden Vorzeichen einiger Glieder nicht sofort hervortritt, erkennt man am besten durch Betrachtung einer schematischen Figur, welche die U_h als Ordinaten über einer Abscisse, auf welcher h (oder t_h) aufgetragen ist, darstellt. Die sämtlichen Werthe U_h stellen sich dann dar als discrete Punkte zweier gleicher Sinuslinien, deren eine um a oberhalb, die andere um a unterhalb der Abscissenaxe liegt. Bei $(U_h')_I$ und $(U_h'')_{II}$ besitzen die vertical übereinander liegenden Punkte gleiche Phase, bei $(U_h')_{II}$ und $(U_h'')_I$ um π verschiedene.

Die Periode in Bezug auf t_h ist:

für $(U_h')_I$ und $(U_h')_{II}$ gleich $2\pi/A'$,

für $(U_h'')_I$ und $(U_h'')_{II}$ gleich $2\pi/A''$,

also übereinstimmend mit der zweier einfacher Töne von den Indices

$$A' = \tau_2 - \nu \tau_1, \quad A'' = (\nu + 1) \tau_1 - \tau_2.$$

Wiederum wird diejenige Periode von beiden am hervortretendsten, derjenige Ton am deutlichsten sein, für welchen die grösste Zahl von Werthen U_h innerhalb einer Periode auftritt, und dies ist ersichtlich immer derjenige, für welchen der Index A' , resp. A'' der kleinere ist.

Wenn hierin eine vollständige Analogie zu den Resultaten des vorigen Abschnittes besteht, so findet in anderer Hinsicht eine wichtige Abweichung statt.

Dort ergab sich das Vorhandensein von zwei Arten extremer Werthe U_h , die für sich je eine verschiedene Periode besitzen.

Hier ergibt sich nur eine Art von extremen Werthen, aber sie haben die Eigenschaft, sich als Ordinaten zweier

verschiedener Curven mit zwei verschiedenen Perioden ansehen zu lassen. Offenbar liegt hierin ein Moment, welches es dem Ohr erschweren muss, die beiden Perioden gesondert wahrzunehmen.

Dass Hr. König unter Umständen beobachtet hat, welche den vorstehend gemachten Voraussetzungen nahe entsprechen, möchte man schon daraus schliessen, dass bei angeschlagenen Stimmgabeln die höheren Töne wegen der inneren Reibung schneller zur Ruhe kommen, als die tieferen — die Betrachtung der Curven, die er mit seinen Stimmgabeln aufgezeichnet hat, macht es zur Gewissheit. Denn obwohl dieselben natürlich mit möglichst grossen Elongationen, also im Anfang des Zusammenklanges hergestellt sind und kaum das Intervall einiger Secunden umfassen dürften, ist nach dem Ende desselben hin das Eintreten des von uns vorausgesetzten Zustandes, dass der höhere Ton nur die Maxima der Elongationen des tieferen verändert, aber keine neuen hervorbringt, deutlich vorbereitet, bei einigen schon eingetreten, indem nämlich die Kräuselungen der Curven keine Gipfel mehr haben, sondern nur die Gestalt abgerundeter Stufen besitzen.

In der That stimmen alle oben gezogenen theoretischen Folgerungen auf das genaueste mit den von Hrn. König gemachten Beobachtungen, was ich des Raumes wegen hier auszuführen unterlassen will.

In den Fällen, die zwischen den oben betrachteten extremen liegen, wird sich ein mittlerer Zustand einstellen. Je mehr die lebendige Kraft des oberen Tones von der Gleichheit mit der des tieferen aus abnimmt, um so mehr müssen die v. Helmholtz'schen Differenz- und Summations-töne verschwinden und die König'schen hervortreten, und umgekehrt.

Damit stimmt überein, dass Hr. König in einigen wenigen Fällen neben seinen „Stosstönen“ einen von ihnen abweichenden Differenzton gehört hat.

Göttingen, 3. Mai 1890.

VII. *Zur anomalen Dispersion gefärbter Gläser;* *von A. Winkelmann.*

In dem Cabinet des hiesigen Instituts fand sich ein Stück Didymglas, welches sehr deutliche und schöne Absorptionsstreifen zeigte und welches mich auf den Gedanken führte, dasselbe in Bezug auf anomale Dispersion zu untersuchen. Das Resultat dieses Versuches war negativ: es konnte eine anomale Dispersion nicht mit Sicherheit constatirt werden. Die Ursache hierfür war jedenfalls die gleiche, welche auch Hrn. Kundt hinderte, die anomale Dispersion beim Didymglas nachzuweisen: die zu schwache Absorption. Dagegen konnte Kundt¹⁾ an einem Kobaltglase, welches er sehr intensiv blau gefärbt selbst darstellte, die anomale Dispersion constatiren. Es ist hiernach, wie schon Kundt bemerkt, nicht zu bezweifeln, dass auch Didymglas, wenn es hinreichend stark absorbirt, eine anomale Dispersion zeigen wird. — Es schien mir nicht ohne Interesse, ausser für Kobaltglas auch für andere Gläser die anomale Dispersion zu untersuchen und ferner zu prüfen, ob sich ein Zusammenhang zwischen Absorption und Reflexion bei diesen Gläsern finden lasse.

Hr. Dr. Schott hatte die Güte, in der hiesigen Glasfabrik einige stark gefärbte Gläser darzustellen, und mit diesen war es möglich, die anomale Dispersion sicher nachzuweisen. Die Versuche erstreckten sich auf drei verschiedene Gläser: Didym-, Uran- und Kobaltglas.

Die Methode der Untersuchung war die der gekreuzten Spectra; dabei wurde aber auf Vorschlag des Hrn. Abbe eine Einrichtung getroffen, welche die Untersuchung sehr erleichtert und auch wohl sicherer macht. Ein Fernrohr

1) Kundt, Pogg. Ann. **144**. p. 129. 1872.

wurde auf einen etwa 5 m entfernten Spalt, durch den Sonnen- oder electricisches Licht horizontal in das verdunkelte Zimmer fiel, eingestellt. Vor dem Spalt war ein etwa 0,5 mm dicker Draht horizontal ausgespannt und ganz nahe vor dem Fernrohr ein Glasprisma von etwa 25° brechendem Winkel mit verticaler brechender Kante aufgestellt. Nach einer passenden Drehung des Fernrohrs sieht man dann ein Spectrum, welches von einer horizontalen schwarzen Linie, herührend von dem vor dem Spalt ausgespannten Draht, durchzogen wird. Stellt man nun zwischen Prisma und Fernrohr ein zweites Prisma mit horizontaler brechender Kante, so wird das Spectrum mit der erwähnten Linie abgeschrägt und die Verfolgung der Erscheinung mit Hülfe des Fernrohrs ist erschwert. Es wurde deshalb das zweite Prisma, welches aus dem zu untersuchenden gefärbten Glase bestand, durch ein gewöhnliches Glasprisma mit einem gleich grossen brechenden Winkel compensirt. Der Brechungsexponent des zugefügten Prismas war so gewählt, dass die Combination der beiden Prismen, die aneinander gekittet waren, fast keine Ablenkung zeigte. Es wird hierdurch erreicht, dass die *normale* Brechung des farbigen Glases aufgehoben wird, alle *Anomalien* der Brechung dagegen zur Erscheinung kommen. In dem Fernrohr sieht man daher nach Einschaltung dieser Combination *ebenso wie früher ein horizontales Spectrum, welches jetzt aber von Absorptionsstreifen durchzogen ist und bei welchem die Brechungsanomalien sehr leicht an den Knickungen der schwarzen Linie wahrgenommen werden.* Die farbigen Prismen waren kleiner als das erste Prisma, welches mit verticaler brechender Kante angewandt wurde, und auch kleiner, als das Objectiv des Fernrohrs; um daher zu erreichen, dass nur solches Licht in das Fernrohr gelangte, welches vorher durch das farbige Prisma gegangen war, wurde letzteres mit seinem Compensationsprisma in einer passenden Oeffnung eines Pappschirmes befestigt und mit diesem vor das Fernrohr gestellt.

Das *Didymglas* zeigte an zwei Stellen sehr deutlich eine anomale Dispersion und zwar im rothen und grünen Theile des Spectrums; ferner wurden in den brechbareren Theilen des Spectrums schwache Andeutungen von anomaler Disper-

sion wahrgenommen. Das Didymprisma hatte einen brechenden Winkel von $30^{\circ} 14'$.

Im *Uranglas* wurde an drei Stellen, entsprechend der Lage der Absorptionsstreifen, die anomale Dispersion constatirt, und zwar 1) im Roth, 2) zwischen Gelb und Grün, 3) im beginnenden Blau. Das Prisma hatte einen brechenden Winkel von $29^{\circ} 51'$.

Beim *Kobaltglas* wurde an zwei Stellen die anomale Dispersion nachgewiesen und zwar 1) am Ende des Roth nach der violetten Seite hin und 2) vor Grün. Die erste Stelle zeigt die anomale Dispersion deutlicher als die zweite. Das Kobaltprisma hatte einen brechenden Winkel von $14^{\circ} 56'$; es wurde ohne compensirendes Prisma angewandt. Das Kobaltglas war von den drei untersuchten Gläsern am wenigsten durchsichtig. Die genannten zwei Stellen der Anomalie zeigten sich nur deutlich, wenn das Licht nahe an der Schneide des Prismas vorbeiging; lässt man eine dickere Glasschicht wirken, so findet man eine breite dunkle Bande im Spectrum von Roth bis Blau und die Erscheinung der Anomalie wird undeutlicher.

Der Sinn der Anomalien, sowie die Stellen, an denen dieselben auftreten, entsprechen vollständig den von Kundt gemachten Angaben über den Zusammenhang von Absorptionsstreifen und Brechungsexponenten, sodass hierüber nichts hinzuzufügen ist.

Bezüglich der Oberflächenfarbe gefärbter Gläser bemerkt Kundt: „Bei näherer Untersuchung, die auszuführen mir bisher die Zeit mangelte, dürfte sich allerdings wohl ergeben, dass das Kobaltglas (und ebenso alle anderen energisch absorbirenden Medien) eine Oberflächenfarbe hat, indem Strahlen, die stark absorbirt, auch gut reflectirt werden“. Ich habe hierauf gerichtete Versuche mit Urangläsern angestellt, welche noch bedeutend stärker gefärbt waren, als jenes Glas, welches zu den Versuchen über anomale Dispersion gedient und hier deutliche Resultate geliefert hatte. Es wurde das Sonnenlicht, welches durch ein Prisma gegangen war, gleichzeitig je zweimal von Uranglas und gewöhnlichem Glas reflectirt, sodass man im Fernrohr zwei Spectra übereinan-

der sah und so eine Vergleichung der Intensitäten an verschiedenen Stellen des Spectrums anstellen konnte. Um die Empfindlichkeit des Auges zu vergrössern, waren in dem Ocular zwei Schieber angebracht, welche gestatteten, kleinere Stücke des Spectrums nach Belieben auszuschneiden. Ich habe indess trotz vieler Bemühungen einen Unterschied in der Intensität der beiden Spectra in dem nach dem obigen Satze zu erwartenden Sinne nicht constatiren können, und vermuthet, dass eine viel grössere Zahl von Reflexionen hierzu nöthig ist.

Jena, Mai 1890.

VIII. Das Verhalten der Absorptionscoefficienten von Krystallen; von P. Drude.

Ein absorbirender Krystall besitzt im allgemeinsten Falle zwölf charakteristische optische Constanten:

$$a_{11}, a_{22}, a_{33}, a_{23}, a_{31}, a_{12} \text{ und } a_{11}', a_{22}', a_{33}', a_{23}', a_{31}', a_{12}'.$$

Wird die Lage der optischen Elasticitätsachsen s_1, s_2, s_3 und die der Absorptionsachsen¹⁾ s_1', s_2', s_3' gegen das Coordinatensystem x, y, z durch ihre Richtungscosinus nach den Tabellen gegeben:

	s_1	s_2	s_3		s_1'	s_2'	s_3'
x	p_1	p_2	p_3	x	p_1'	p_2'	p_3'
y	q_1	q_2	q_3	y	q_1'	q_2'	q_3'
z	r_1	r_2	r_3	z	r_1'	r_2'	r_3'

so kann man die Constanten a_{hk}, a_{hk}' auf die Form bringen:

$$\begin{aligned} a_{11} &= ap_1^2 + bp_2^2 + cp_3^2, & a_{11}' &= a'p_1'^2 + b'p_2'^2 + c'p_3'^2, \\ a_{22} &= aq_1^2 + bq_2^2 + cq_3^2, & a_{22}' &= a'q_1'^2 + b'q_2'^2 + c'q_3'^2, \\ a_{33} &= ar_1^2 + br_2^2 + cr_3^2, & a_{33}' &= a'r_1'^2 + b'r_2'^2 + c'r_3'^2, \\ a_{23} &= aq_1r_1 + bq_2r_2 + cq_3r_3, & a_{23}' &= a'q_1'r_1' + b'q_2'r_2' + c'q_3'r_3', \\ a_{31} &= ar_1p_1 + br_2p_2 + cr_3p_3, & a_{31}' &= a'r_1'p_1' + b'r_2'p_2' + c'r_3'p_3', \\ a_{12} &= ap_1q_1 + bp_2q_2 + cp_3q_3, & a_{12}' &= a'p_1'q_1' + b'p_2'q_2' + c'p_3'q_3', \end{aligned}$$

wo a, b, c, a', b', c' sechs dem Krystall individuelle Constanten bedeuten.

Fällt Licht aus dem umgebenden Medium (der Luft) senkrecht auf eine Krystallplatte auf, bezeichnen ferner μ, ν, π die Richtungscosinus der Wellennormale, welche zugleich die Plattennormale ist, mit den Coordinatenrichtungen und sind u, v, w die Verrückungen der Aethertheilchen aus der Ruhelage parallel den Coordinatenrichtungen, so sind letztere durch die Gleichungen gegeben:

$$(1) \quad u = e^{-\frac{\pi \rho}{\omega \tau}} \left[M \cos \frac{1}{\tau} \left(t - \frac{\rho}{\omega} \right) + M' \sin \frac{1}{\tau} \left(t - \frac{\rho}{\omega} \right) \right],$$

1) Betreffs der Bedeutung cf. P. Drude, Wied. Ann. 32. p. 585. 1888 u. Zeitschr. f. Kryst. 13. (5) u. (6). p. 568. 1887.

$$(1) \quad \begin{cases} v = e^{-\frac{\kappa}{\omega} \tau} \left[N \cos \frac{1}{\tau} \left(t - \frac{v}{\omega} \right) + N' \sin \frac{1}{\tau} \left(t - \frac{v}{\omega} \right) \right], \\ w = e^{-\frac{\kappa}{\omega} \tau} \left[P \cos \frac{1}{\tau} \left(t - \frac{v}{\omega} \right) + P' \sin \frac{1}{\tau} \left(t - \frac{v}{\omega} \right) \right]. \end{cases}$$

Hierbei bedeutet:

$$v = \mu x + r y + \pi z,$$

und setzt man $2\pi\tau = T$, so ist T die Schwingungsdauer der Lichtbewegung, ω die Fortpflanzungsgeschwindigkeit, κ , ω der Absorptionscoefficient derselben. Letzterer hat, wie sich aus den Gleichungen für u , v , w ergibt, die Bedeutung, dass er gleich ist τ , multiplicirt mit dem natürlichen Logarithmus des Verhältnisses zweier Amplituden, welche die Lichtbewegung vor und nach dem Durchsetzen einer Schicht des Krystalles von der Dicke Eins besitzt.

Die Abhängigkeit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit und des Absorptionscoefficienten von der Richtung der Wellennormale μ , r , π ergibt sich nun aus folgender Gleichung:

$$\text{Setzt man:} \quad \frac{\omega}{1 - i\kappa} = \Omega,$$

und bedeutet $i^2 = -1$, so ist¹⁾:

$$(2) \quad \begin{cases} \Omega^4 - \Omega^2 [\mu^2(\alpha_{22} + \alpha_{33}) + r^2(\alpha_{33} + \alpha_{11}) + \pi^2(\alpha_{11} + \alpha_{22}) \\ \quad - 2r\pi\alpha_{23} - 2\pi\mu\alpha_{31} - 2\mu r\alpha_{12}] \\ + \mu^2(\alpha_{22}\alpha_{33} - \alpha_{23}^2) + r^2(\alpha_{33}\alpha_{11} - \alpha_{31}^2) + \pi^2(\alpha_{11}\alpha_{22} - \alpha_{12}^2) \\ + 2r\pi(\alpha_{21}\alpha_{31} - \alpha_{23}\alpha_{11}) + 2\pi\mu(\alpha_{32}\alpha_{12} - \alpha_{31}\alpha_{22}) \\ \quad + 2\mu r(\alpha_{13}\alpha_{23} - \alpha_{12}\alpha_{33}) = 0. \end{cases}$$

$$\text{Hierin ist:} \quad \alpha_{hk} = a_{hk} + ia_{hk}'.$$

Die Gl. (2) repräsentirt zwei Gleichungen, da sie complexe Grössen enthält. Diese beiden Gleichungen wären dadurch zu bilden, dass man den reellen und imaginären Bestandtheil der Gl. (2) einzeln gleich Null setzt. Durch diese beiden Gleichungen sind dann ω und κ , ω bestimmt.

Durch die Gl. (2) kann man also in jedem Falle die beiden Grössen ω und κ berechnen, indess kann man sich aus dem Vorigen noch keine anschauliche Vorstellung von der Abhängigkeit jener beiden Grössen von der Lage der Wellennormale bilden.

1) P. Drude, Wied. Ann. 32. p. 598. 1887.

Der Zweck der folgenden Zeilen soll sein, diese Vorstellung etwas deutlicher zu gestalten.

Zunächst soll gezeigt werden, wie man in jedem Falle, wo man:

$$\Omega^2 = A + A'i$$

kennt, $1/\omega$ sowie κ/ω leicht durch geometrische Construction aus A und A' gewinnen kann. Setzt man nämlich:

$$A = \rho \cos \vartheta, \quad A' = \rho \sin \vartheta,$$

d. h. ist $A + A'i$ der Punkt in der complexen Ebene, dessen Polarcoordinaten ρ und ϑ sind, so ist:

$$\Omega^2 = \rho \cdot e^{i\vartheta}, \quad \text{d. h.} \quad \frac{1}{\Omega^2} = \frac{1 - i\kappa}{\omega} = \frac{e^{-\frac{i\vartheta}{2}}}{\sqrt{\rho}},$$

$$\text{folglich:} \quad n = \frac{1}{\omega} = \frac{\cos \frac{1}{2}\vartheta}{\sqrt{\rho}}, \quad n\kappa = \frac{\kappa}{\omega} = \frac{\sin \frac{1}{2}\vartheta}{\sqrt{\rho}}.$$

n bedeutet hierbei, falls das umgebende Medium den Brechungsindex 1 besitzt, den Brechungsindex des Krystalles.

n und $n\kappa$ sind also dadurch geometrisch zu erhalten, dass man die Strecke $1/\sqrt{\rho}$ projectirt auf die Richtung, deren Polarwinkel $\frac{1}{2}\vartheta$ ist. Die Fig. 1 soll diese Construction andeuten:

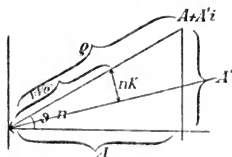


Fig. 1.

Hieraus ergibt sich, dass die Construction von n und $n\kappa$ leicht auszuführen ist in den Fällen, wo die Gleichung (2) in zwei Factoren zerfällt.

Es ist dies der Fall bei *einaxigen Krystallen*, sowie bei *rhombischen Krystallen*, falls die Wellennormale in eine Symmetrieebene fällt.

Ich behandle zunächst den ersten Fall:

I. Einaxige Krystalle.

Falls man die Z -Axe in die Axe des Krystalles verlegt, so wird:

$$\alpha_{11} = \alpha_{22}, \quad \alpha_{23} = \alpha_{31} = \alpha_{12} = 0.$$

Die Gl. (2) wird daher:

$$(\Omega^2 - \alpha_{11})(\Omega^2 - (\mu^2 + \nu^2)\alpha_{33} - \pi^2\alpha_{11}) = 0.$$

Hierbei ist: $\alpha_{11} = a + ia'$, $\alpha_{33} = c + ic'$.

Die ordinäre Welle entspricht der Wurzel $\Omega^2 = \alpha_{11}$, d. h. Brechungsindex und Absorptionscoefficient sind constant. Für die extraordinäre Welle ist $\Omega^2 = (\mu^2 + \nu^2) \alpha_{33} + \pi^2 \alpha_{11}$, n sowie $n\kappa$ werden durch die angegebene Construction aus den Grössen:

$$A = (\mu^2 + \nu^2) c + \pi^2 a, \quad A' = (\mu^2 + \nu^2) c' + \pi^2 a'$$

erhalten. A und A' sind die reciproken Quadrate der Radienvectoren zweier Rotationsellipsoide mit den Halbaxen:

$$\frac{1}{\sqrt{a}} \quad \text{und} \quad \frac{1}{\sqrt{c}}, \quad \text{resp.} \quad \frac{1}{\sqrt{a'}} \quad \text{und} \quad \frac{1}{\sqrt{c'}}.$$

n und $n\kappa$ der extraordinären Welle werden daher durch folgende Construction gewonnen:

Man construiren die beiden Curven, deren Polargleichung ist:

$$r = \cos^2 \vartheta \cdot a + \sin^2 \vartheta \cdot c, \quad r' = \cos^2 \vartheta \cdot a' + \sin^2 \vartheta \cdot c'.$$

O sei der Anfangspunkt des Polarcoordinatensystems. Bildet die Wellennormale mit der Hauptaxe des Krystalles den Winkel ϑ , so ziehe man einen Strahl von O in dieser Richtung, welcher die Curven r und r' in den Punkten A und A' schneiden möge, trage in A rechtwinklig zu OA die Strecke $AB = OA'$ an, construiren $OB' = 1/\sqrt{OB}$, und fälle von B' ein Loth $B'L$ auf die Winkelhalbierende OL des Winkels AOB ; dann gibt OL die Grösse von n , $B'L$ die Grösse von $n\kappa$ in der Richtung ϑ . — Durch diese Construction wird es besonders anschaulich, wie n durch allmählich wachsendes r' , d. h. durch wachsende Absorption, verändert wird, d. h. welche Veränderung die Absorption in den Fresnel'schen Gesetzen für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit hervorruft.

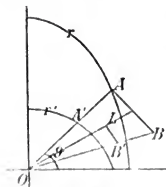


Fig. 2.

II. Rhombische Krystalle.

Die Axen s_1, s_2, s_3 coincidiren mit den Axen s'_1, s'_2, s'_3 . Lässt man die x -Axe mit der s_1 -Axe, die y -Axe mit s_2 , die z -Axe mit s_3 zusammenfallen, so wird:

$$\alpha_{11} = a + ia', \quad \alpha_{22} = b + ib', \quad \alpha_{33} = c + ic',$$

$$\alpha_{23} = \alpha_{31} = \alpha_{12} = 0.$$

Die Gl. (2) reducirt sich auf:

$$(3) \quad \frac{\mu^2}{\Omega^2 - \alpha_{11}} + \frac{\nu^2}{\Omega^2 - \alpha_{22}} + \frac{\pi^2}{\Omega^2 - \alpha_{33}} = 0,$$

Man erkennt, dass in jeder Coordinaten-, d. h. Symmetrieebene eine ganz analoge Construction für n und $n\kappa$ gilt, wie vorhin bei den einaxigen Krystallen.

Nennt man ferner die drei Absorptionscoefficienten, welche den Werthen $\Omega^2 = \alpha_{11}$, $\Omega^2 = \alpha_{22}$, $\Omega^2 = \alpha_{33}$ entsprechen $(n\kappa)_1$, $(n\kappa)_2$, $(n\kappa)_3$, so erkennt man, dass in jeder Symmetrieebene der Absorptionscoefficient der einen Welle constant einen jener drei Werthe besitzt, z. B. für $\nu = 0$ den Werth $(n\kappa)_2$, während der Absorptionscoefficient der anderen Welle zwischen den beiden anderen jener drei Werthe, z. B. zwischen $(n\kappa)_1$ und $(n\kappa)_3$, schwankt. — Hieraus ergibt sich, dass mindestens einmal in einer Symmetrieebene der Fall eintritt, dass die Absorptionscoefficienten der beiden Wellen den gleichen Werth annehmen, wir wollen kurz sagen, dass dort eine Axe gleicher Absorption liegt. Dieses tritt in derjenigen Symmetrieebene ein, in welcher der Absorptionscoefficient der Welle constanter Absorption der mittlere jener drei Werthe $(n\kappa)_1$, $(n\kappa)_2$, $(n\kappa)_3$ ist, d. h. für $\mu = 0$, falls dieses der erste, für $\nu = 0$, falls es der zweite, für $\pi = 0$, falls es der dritte ist. Da sämmtliche Gleichungen quadratisch in μ , ν , π sind, so folgt, dass es mindestens zwei Axen gleicher Absorption gibt, deren Lage sich voneinander nur dadurch unterscheidet, dass für sie einer der Werthe μ , ν , π das entgegengesetzte Zeichen besitzt.

Durch ganz analoge Schlüsse folgt, dass mindestens zwei Axen gleicher Fortpflanzungsgeschwindigkeit existiren, deren Lage aber im allgemeinen nicht mit der Lage der Axen gleicher Absorption zusammenfällt. — Man könnte zwei Haupttypen absorbirender Krystalle nach dem Gesichtspunkte unterscheiden, je nachdem die Ebene der in einer der Symmetrieebenen liegenden Axen gleicher Fortpflanzungsgeschwindigkeit mit der Ebene der Axen gleicher Absorption zusammenfällt, oder nicht.

Es bietet sich jetzt die Frage, ob es nur zwei Axen gleicher Absorption und nur zwei Axen gleicher Fortpflanzungsgeschwindigkeit im Krystall gibt, oder deren mehrere,

oder gar unendlich viele, welche sich continuirlich aneinander anschliessen. Bekanntlich gibt es für durchsichtige Krystalle nur zwei Axen gleicher Fortpflanzungsgeschwindigkeit. Dies kann man nicht ohne weiteres auf absorbirende Krystalle übertragen; im Gegentheil lässt sich zeigen, dass bei sehr starker Absorption, d. h. bei metallglänzenden Krystallen unendlich viele Axen gleicher Fortpflanzungsgeschwindigkeit existiren können, welche sich stetig aneinander anschliessen.

Um indess bei diesen Fragen möglichst nur die praktisch wichtigen Fälle zu berücksichtigen, *wollen wir jetzt die Annahme machen, dass die Absorption gering sei*, d. h. dass die Quadrate der Constanten a', b', c' neben den Quadraten a, b, c zu vernachlässigen seien. Es ist diese Annahme bei allen Krystallen, welche man noch im durchgehenden Lichte beobachten kann, d. h. bei allen sogenannten gefärbten Krystallen, durchaus gerechtfertigt, während die Discussion dieser Fragen für metallglänzende Krystalle, für die man obige Annahme nicht machen darf, an Interesse verliert, da man sie nur sehr schwer in durchsichtigen Schichten erhalten kann.

Wir wollen hier jedoch sogleich triklone Krystalle behandeln, d. h. es sollen die Axen s_1', s_2', s_3' beliebig zu den s_1, s_2, s_3 liegen. Letztere sollen mit den Coordinatenachsen zusammenfallen.

Wie ich früher gezeigt habe¹⁾, kann man die Gl. (2) auf die Form bringen:

$$(4) \quad \frac{\mu_0^2}{A_1 - \Omega^2} + \frac{\nu_0^2}{A_2 - \Omega^2} + \frac{\pi_0^2}{A_3 - \Omega^2} = 0$$

durch folgende Verfügungen:

A_1, A_2, A_3 sind die drei Wurzeln der cubischen Gleichung:

$$(5) \quad \begin{vmatrix} \alpha_{11} - A, & \alpha_{12}, & \alpha_{13} \\ \alpha_{21}, & \alpha_{22} - A, & \alpha_{23} \\ \alpha_{31}, & \alpha_{32}, & \alpha_{33} - A \end{vmatrix} = 0.$$

Ferner sei:

$$(6) \quad \begin{cases} \mu_0 = \mu \varepsilon_1 + \nu \eta_1 + \pi \zeta_1, & \nu_0 = \mu \varepsilon_2 + \nu \eta_2 + \pi \zeta_2, \\ \pi_0 = \mu \varepsilon_3 + \nu \eta_3 + \pi \zeta_3, \end{cases}$$

1) P. Drude, l. c. p. 599.

und $\varepsilon_1, \eta_1, \zeta_1, \varepsilon_2, \eta_2, \zeta_2, \varepsilon_3, \eta_3, \zeta_3$ definirt durch die Gleichungen:

$$(7) \quad \begin{cases} \varepsilon_h (\alpha_{11} - A_h) + \eta_h \alpha_{12} + \zeta_h \alpha_{13} = 0, \\ \varepsilon_h \alpha_{21} + \eta_h (\alpha_{22} - A_h) + \zeta_h \alpha_{23} = 0, \\ \varepsilon_h \alpha_{31} + \eta_h \alpha_{32} + \zeta_h (\alpha_{33} - A_h) = 0, \\ \varepsilon_h^2 + \eta_h^2 + \zeta_h^2 = 1, \quad h = 1, 2, 3. \end{cases}$$

Die Gl. (4) besitzt dieselbe Form, wie die Gl. (3), welche für rhombische Krystalle gilt, sie unterscheidet sich aber von ihr dadurch, dass μ_0, ν_0, π_0 complexe Werthe bedeuten.

Durch Auflösung obiger Determinante folgt für A die cubische Gleichung:

$$(8) \quad \{(\alpha_{11} - A)(\alpha_{22} - A)(\alpha_{33} - A) - \{(\alpha_{11} - A)\alpha_{23}^2 + (\alpha_{22} - A)\alpha_{31}^2 + (\alpha_{33} - A)\alpha_{12}^2\} + 2\alpha_{23}\alpha_{31}\alpha_{12} = 0.$$

Es ist nun ferner nach der getroffenen Verfügung über die Lage des Coordinatensystems:

$$\alpha_{11} = a_{11} + ia_{11}', \quad \alpha_{33} = a_{33} + ia_{33}', \quad \alpha_{22} = a_{22} + ia_{22}', \quad \alpha_{23} = ia_{23}', \quad \alpha_{31} = ia_{31}', \quad \alpha_{12} = ia_{12}'.$$

Wenn nun die a', b', c' , d. h. auch die a_{hk}' unendlich klein erster Ordnung gegen die a, b, c sind, so gibt nur das erste Glied der Gl. (8) endliche Grössen, resp. unendlich kleine Grössen erster Ordnung. Die beiden anderen Glieder sind mindestens zweiter, resp. dritter Ordnung. Durch Vernachlässigung derselben erhält man daher aus (8):

$$(\alpha_{11} - A)(\alpha_{22} - A)(\alpha_{33} - A) = 0.$$

Setzt man daher: $A = \lambda + i\lambda'$

und nennt die drei Wurzeln der λ , resp. λ' : $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$, resp. $\lambda_1', \lambda_2', \lambda_3'$, so ist:

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= a, & \lambda_2 &= b, & \lambda_3 &= c, \\ \lambda_1' &= a_{11}', & \lambda_2' &= a_{22}', & \lambda_3' &= a_{33}'. \end{aligned}$$

Durch Einsetzen des Werthes $\lambda_1 = a, \lambda_1' = a_{11}'$ in die Gleichungen (7), in denen also $h = 1$ genommen wird, erhält man durch Trennung der reellen und imaginären Bestandtheile, wenn man noch setzt: $\varepsilon_1 + i\varepsilon_1'$ für ε_1 etc.:

$$(9) \quad \begin{cases} 0 + \eta_1 a_{12}' + \zeta_1 a_{13}' = 0, \\ \varepsilon_1 a_{21}' + \eta_1 (a_{22}' - a_{11}') + \nu_1' (b - a) + \zeta_1 a_{23}' = 0, \\ \varepsilon_1 a_{31}' + \eta_1 a_{32}' + \zeta_1 (a_{33}' - a_{11}') + \zeta_1' (c - a) = 0, \\ \varepsilon_1 \varepsilon_1' + \eta_1 \nu_1' + \zeta_1 \zeta_1' = 0, \end{cases}$$

$$(9) \quad \begin{cases} 0 + \eta_1' a_{12}' + \zeta_1' a_{13}' = 0, \\ \epsilon_1' a_{21}' - \eta_1' (b - a) + \zeta_1' (a_{22}' - a_{11}') + \zeta_1' a_{23}' = 0, \\ \epsilon_1' a_{31}' + \eta_1' a_{32}' - \zeta_1' (c - a) + \zeta_1' (a_{33}' - a_{11}') = 0, \\ \epsilon_1'^2 + \eta_1'^2 + \zeta_1'^2 - (\epsilon_1'^2 + \eta_1'^2 + \zeta_1'^2) = 1. \end{cases}$$

Diejenigen Werthe der ϵ, η, ζ , welchen diesen Gleichungen bis auf erste Ordnung genügen, sind:

$$(10) \quad \epsilon_1 = 1, \quad \eta_1 = 0, \quad \zeta_1 = 0; \quad \epsilon_1' = 0, \quad \eta_1' = \frac{a_{12}'}{a - b}, \quad \zeta_1' = \frac{a_{13}'}{a - c}.$$

Durch cyklische Vertauschung folgt:

$$\epsilon_2 = 0, \quad \eta_2 = 1, \quad \zeta_2 = 0; \quad \epsilon_2' = \frac{a_{21}'}{b - a}, \quad \eta_2' = 0, \quad \zeta_2' = \frac{a_{23}'}{b - c}.$$

$$\epsilon_3 = 0, \quad \eta_3 = 0, \quad \zeta_3 = 1; \quad \epsilon_3' = \frac{a_{31}'}{c - a}, \quad \eta_3' = \frac{a_{32}'}{c - b}, \quad \zeta_3' = 0.$$

Durch Einsetzen dieser Werthe in die Gleichungen (6) folgt:

$$(11) \quad \begin{cases} \mu_0 = \mu + i \left(\nu \frac{a_{12}'}{a - b} + \pi \frac{a_{13}'}{a - c} \right), \\ \nu_0 = \nu + i \left(\pi \frac{a_{23}'}{b - c} + \mu \frac{a_{21}'}{b - a} \right), \\ \pi_0 = \pi + i \left(\mu \frac{a_{31}'}{c - a} + \nu \frac{a_{32}'}{c - b} \right). \end{cases}$$

Setzt man nun:

$$\Omega^2 = \omega^2 (1 + 2ix) = A + Bi$$

(x ist unendlich klein erster Ordnung), und setzt die Werthe (11) in die Gl. (4) ein, so erhält man durch Trennung des reellen und imaginären Bestandtheiles die beiden Gleichungen:

$$(12) \quad \mu^2 (b - A)(c - A) + \nu^2 (c - A)(a - A) + \pi^2 (a - A)(b - A) = 0.$$

$$(13) \quad \begin{cases} \mu^2 \{ (b - A)(a_{33}' - B) + (c - A)(a_{22}' - B) \} \\ + \nu^2 \{ (c - A)(a_{11}' - B) + (a - A)(a_{33}' - B) \} \\ + \pi^2 \{ (a - A)(a_{22}' - B) + (b - A)(a_{11}' - B) \} \\ + 2\mu \left\{ \nu \frac{a_{12}'}{a - b} + \pi \frac{a_{13}'}{a - c} \right\} (b - A)(c - A) \\ + 2\nu \left\{ \pi \frac{a_{23}'}{b - c} + \mu \frac{a_{21}'}{b - a} \right\} (c - A)(a - A) \\ + 2\pi \left\{ \mu \frac{a_{31}'}{c - a} + \nu \frac{a_{32}'}{c - b} \right\} (a - A)(b - A) = 0. \end{cases}$$

Die Gl. (12) spricht das Fresnel'sche Gesetz für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit aus. Dasselbe wird also durch geringe Absorption nicht modificirt.

Die Gleichung (13) ergibt für B den Werth:

$$(14) \quad B = \frac{(a - A)(\nu^2 a_{33}' + \pi^2 a_{22}' - 2\nu\pi a_{23}') + (b - A)(\pi^2 a_{11}' + \mu^2 a_{33}' - 2\pi\mu a_{31}') + (c - A)(\mu^2 a_{22}' + \nu^2 a_{11}' - 2\mu\nu a_{12}')}{(a - A)(\nu^2 + \pi^2) + (b - A)(\pi^2 + \mu^2) + (c - A)(\mu^2 + \nu^2)}.$$

Die Gleichung gibt für jedes A das zugehörige B . Wenn man dieselbe beiderseitig durch $A^{1/2}$ dividirt, so besitzt man eine Gleichung für n_z als Function von ω , d. h. n , und μ , ν , π . Die Gleichung wird nur unbrauchbar, falls μ , ν , π in die Richtung einer optischen Axe fällt, da sie in diesem Falle die Form $0/0$ annimmt.

Da das Fresnel'sche Gesetz gilt, so gibt es nur zwei, und auch stets zwei Axen gleicher Fortpflanzungsgeschwindigkeit, d. h. optische Axen.

Wir wollen nun die Axen gleicher Absorption untersuchen.

Fällt die Wellennormale in eine Coordinatenebene, ist z. B. $\mu = 0$, so ist:

$$A_1 = a, \quad A_2 = \nu^2 c + \pi^2 b$$

$$B_1 = a_{11}', \quad B_2 = \nu^2 a_{33}' + \pi^2 a_{22}' - 2\nu\pi a_{23}',$$

d. h. es ist:

$$(15) \quad n_1 z_1 = \frac{a_{11}'}{a^{3/2}}, \quad n_2 z_2 = \frac{\nu^2 a_{33}' + \pi^2 a_{22}' - 2\nu\pi a_{23}'}{(\nu^2 c + \pi^2 b)^{3/2}},$$

$n_2 k_2$ stellt eine ovalförmige Curve dar. Die Maxima derselben müssen der Gleichung genügen:

$$(16) \quad \pi\nu(a_{33}' - a_{22}') + (\nu^2 - \pi^2)a_{23}' + \frac{3}{2}\pi\nu(b - c) \frac{\nu^2 a_{33}' + \pi^2 a_{22}' - 2\nu\pi a_{23}'}{\nu^2 c + \pi^2 b} = 0.$$

Die Existenz der Grössen a_{23}' bewirkt, dass ν und π von Null verschiedene Werthe besitzen, d. h. dass die Maxima und Minima schief gegen die Coordinatenachsen liegen.

Die ersten beiden Glieder der Gleichung (16) sind von der Grössenordnung der Differenz der Absorptionsconstanten a' , b' , c' , das letzte Glied von der der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten. Von besonderem Interesse sind die Fälle, in denen das letzte Glied klein gegen die beiden ersten ist. Man findet in diesen Fällen zwei der Gleichung (16) genügende Wurzeln für ν und π , falls man in das dritte Glied jener Gleichung diejenigen Werthe von ν und π einsetzt,

die sich als Näherung ergeben in dem Falle, dass man das dritte Glied ganz vernachlässigt. In diesen Fällen gibt es dann überhaupt nur zwei Wurzelsysteme für ν und π , eines derselben entspricht einem Maximum, eines dem Minimum.

Setzt man $\pi = \cos \varphi$, $\nu = \sin \varphi$, so wird Gleichung (16):

$$\sin 2\varphi \cdot \frac{a_{33}' - a_{22}'}{2} - \cos 2\varphi \cdot a_{23}' + \frac{3}{4} \sin 2\varphi (b - c) \\ \cdot \frac{\sin^2 \varphi \cdot a_{33}' + \cos^2 \varphi \cdot a_{22}' - \sin 2\varphi a_{23}'}{\sin^2 \varphi \cdot c + \cos^2 \varphi \cdot b} = 0.$$

In dieser Form erkennt man, dass durch das letzte der drei Glieder der Gleichung verhindert wird, dass, falls φ_1 ein dieselbe befriedigender Werth ist, $\varphi_1 + \pi/2$ ebenfalls eine Wurzel der Gleichung ist.

Die Richtung des Maximums liegt also schief zur Richtung des Minimums. Dies Resultat folgt erst, wenn man die Differenz $(b - c)$ der Brechungsexponenten des Krystalls in den beiden Coordinatenrichtungen berücksichtigt. Dies Resultat steht mit Beobachtungen am Epidot im Einklang.¹⁾

Die Axen gleicher Absorption in der Ebene $\mu = 0$ sind defnirt durch die Gleichung:

$$n_1 x_1 = n_2 x_2.$$

$n_1 x_1$ bezeichnet einen constanten Werth. Es existiren stets zwei Axen gleicher Absorption, falls $n_1 x_1$ zwischen dem Maximum und Minimum von $n_2 x_2$ liegt. Dieses tritt offen-

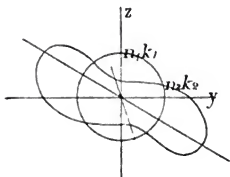


Fig. 3.

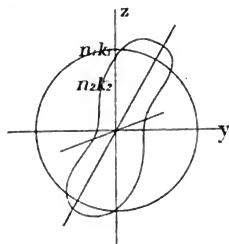


Fig. 4.

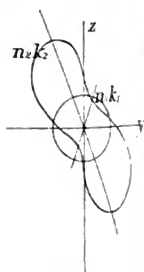


Fig. 5.

1) Ramsay, Zeitschr. f. Kryst. 13. p. 97. 1887. P. Drude, Zschr. f. Kryst. 13. p. 574. 1887.

bar stets ein, falls $a_{11}'/a^{3/2}$ zwischen $a_{22}'/b^{3/2}$ und $a_{33}'/c^{3/2}$ liegt. Axen gleicher Absorption können aber auch existiren, sowohl falls $a_{11}'/a^{3/2}$ grösser, als auch, wenn es kleiner als jene beiden Grössen ist.

Es sind demnach drei Fälle zu unterscheiden:

1. $a_{11}'/a^{3/2}$ liegt zwischen $a_{22}'/b^{3/2}$ und $a_{33}'/c^{3/2}$. In diesem Falle müssen stets zwei Axen gleicher Absorption existiren. Dieselben müssen in verschiedenen Quadranten der yz -Ebene liegen. (Fig. 3. Die beiden schief gegen die Coordinatenachsen liegenden Linien deuten die Richtungen des Maximums und Minimums von $n_2 k_2$ an.)

2. $a_{11}'/a^{3/2}$ ist a) der grösste, b) der kleinste der Werthe $a_{22}'/b^{3/2}$ und $a_{33}'/c^{3/2}$. Es können, weil die Maxima der Curve $n_2 k_2$ nicht in die Coordinatenrichtungen fallen, Axen gleicher Absorption existiren. Dieselben müssen in demselben Quadranten der yz -Ebene liegen. (Fig. 4, 5).

3. $a_{11}'/a^{3/2}$ hat denselben Werth wie im Falle 2. Es existiren aber keine Axen gleicher Absorption. (Fig. 6, 7).

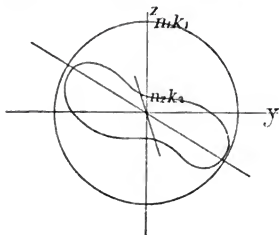


Fig. 6.

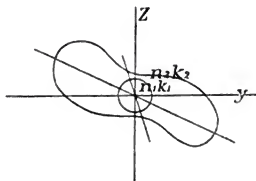


Fig. 7.

Der Fall 1) tritt mindestens in einer der Coordinatenebenen ein, es liegen also stets in einer derselben zwei Axen gleicher Absorption.

Es lässt sich nun leicht zeigen, dass es zu jeder Axe gleicher Absorption unendlich viel benachbarte gibt, die sich continuirlich aneinander schliessen. Bezeichnet man nämlich den einen Werth von $n x$ in einer Coordinatenebene, z. B. $\mu=0$, durch $\overline{n_1 x_1}$, den zweiten Werth durch $\overline{n_2 x_2}$, dagegen die-

jenigen Werthe, welche aus ihnen dadurch hervorgehen, dass die Wellennormale nicht mehr in jener Coordinatenebene liegt, d. h. dass μ von Null an wächst, mit $n_1 x_1$, resp. $n_2 x_2$, so folgt aus Gleichung (14) durch Entwicklung nach μ bis auf 1. Ordnung:

$$\frac{B_1}{A_2^{3/2}} = n_1 x_1 = \overline{n_1 x_1} - 2\mu \frac{\pi a_{31}' (b - A_1) + \nu a_{12}' (c - A_1)}{(A_2 - A_1) A_1^{3/2}},$$

$$\frac{B_2}{A_2^{3/2}} = n_2 x_2 = \overline{n_2 x_2} - 2\mu \frac{\pi a_{31}' (b - A_2) + \nu a_{12}' (c - A_2)}{(A_1 - A_2) A_2^{3/2}}.$$

Für eine Axe gleicher Absorption ist:

$$0 = n_1 x_1 - n_2 x_2 = \overline{n_1 x_1} - \overline{n_2 x_2} - \mu \cdot F.$$

F hat einen gewissen positiven oder negativen Werth. In jedem Falle bestimmt sich der zu dem μ gehörige Werth von ν und π aus der Gleichung:

$$\overline{n_1 x_1} - \overline{n_2 x_2} = \mu \cdot F.$$

Der Werth der linken Seite dieser Gleichung wird beliebig klein, wenn man ν und π nahe genug an eine Axe gleicher Absorption in der Coordinatenebene $\mu=0$ sich nähern lässt. Da der Werth der rechten Seite jener Gleichung das Zeichen mit μ wechselt, so besagt dies, dass sich an eine Axe gleicher Absorption in einer Coordinatenebene continuirlich andere Axen gleicher Absorption anschliessen in einer zur Coordinatenebene unsymmetrischen Lage. F verschwindet für rhombische Krystalle, da es mit a_{12}' , a_{23}' , a_{31}' proportional ist; für letztere geht μ nur quadratisch in den Ausdruck $n x$ ein, d. h. bei diesen liegen die Axen gleicher Absorption symmetrisch zur Coordinatenebene. Man erhält aber ebenfalls bei rhombischen Krystallen continuirlich sich anschliessende Axen. Man muss nur zu ihrer Bestimmung bis auf zweite Ordnung in der Entwicklung nach μ gehen.

Wenn man $n x$ geometrisch durch eine Fläche darstellt, indem man in der Richtung μ , ν , π die Werthe desselben darstellt, so erhält man eine Fläche mit zwei Schalen, analog wie die Wellenfläche. Sie unterscheidet sich aber dadurch von der Wellenfläche, dass die beiden Schalen längs gewisser Curvenstücke, die bei monoklinen und triklinen Krystallen

unsymmetrisch zu den Coordinatenebenen liegen, zusammenhängen.

Bei rhombischen Krystallen lässt sich zeigen, dass diese Curvenstücke keine geschlossenen sein können. Es kann nämlich bei ihnen nur der erste jener drei Fälle der p. 675 eintreten, d. h. nur in einer Coordinatenebene existiren Axen gleicher Absorption. Da also die Curve, längs der die beiden Schalen der nx -Fläche zusammenhängen, nur eine Coordinatenebene durchsetzen kann, und zwar in jedem Quadranten nur einmal, so muss sie stets aus vier zu den Symmetrierichtungen des Krystalls symmetrisch liegenden Stücken bestehen.

Die Fig. 8 soll einen Octanten der nx -Fläche verdeutlichen. K bedeutet die Curve, längs der die beiden Schalen zusammenhängen. Es ist ferner gesetzt:

$$\frac{a_{11}'}{a^{3/2}} = \alpha, \quad \frac{a_{22}'}{b^{3/2}} = \beta, \quad \frac{a_{33}'}{c^{3/2}} = \gamma.$$

und es ist $\alpha > \beta > \gamma$ angenommen.

Es wäre sehr wünschenswerth, das im Vorigen besprochene Verhalten der Absorptionscoefficienten an Beobachtungen prüfen zu können, jedoch fehlen bis jetzt dazu völlig ausreichende Beobachtungen. Wie oben bemerkt, stehen die Beobachtungen des Herrn Ramsay am Epidot mit der Theorie im Einklang.

Hr. H. Becquerel¹⁾ hat eine einfache Formel für die Abhängigkeit der Intensität i des Lichtes gegeben, welches eine Krystallplatte von bestimmter Dicke durchsetzt hat. Die Formel lautet:

$$\sqrt{i} = a \cos^2 \alpha + b \cos^2 \beta + c \cos^2 \gamma.$$

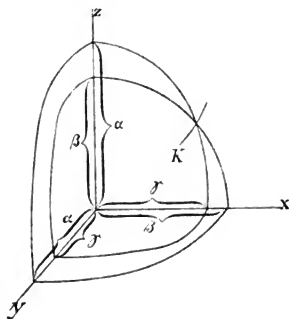


Fig. 8.

1) H. Becquerel, Ann. de chim. et de phys. (6) 14. p. 170. 1888; Compt. rend. 108. 891. 1889.

Hierin bezeichnen nach Hrn. Becquerel α , β , γ die Winkel, welche die Lichtschwingungen mit den „Hauptabsorptionsaxen“ machen, a^2 , b^2 , c^2 die beobachteten Intensitäten, wenn die Schwingungen successive mit diesen Axen zusammenfallen.

Nach der Herleitung der Formel ist dieselbe mehr als eine vielleicht brauchbare Interpolationsformel wie als eine auf theoretischer Grundlage entwickelte anzusehen. Die Schlussweise des Hrn. Becquerel, die in einer bestimmten Richtung schwingende Amplitude des Lichtes in drei Componenten nach den Hauptabsorptionsaxen zu zerlegen und sie dann wieder nach der ursprünglichen Schwingungsrichtung zusammenzusetzen, eine Schlussweise, durch die Hr. Becquerel zu seiner Formel gelangt, ist vom theoretischen Standpunkte durchaus ungerechtfertigt.

Mit Strenge kann man nicht einmal von einer „Schwingungsrichtung“ im Krystall reden, denn in einem absorbirenden Krystall sind die Wellen im allgemeinen nicht geradlinig, sondern elliptisch polarisirt. Die Ellipticität kann allerdings bei gefärbten Krystallen nur einen geringen Grad erreichen. Man kann dann mit gewisser Annäherung unter Schwingungsrichtung die grossen Axen der Bahnellipsen verstehen.

Obige Formel setzt voraus, dass die Maxima und Minima der Absorption rechtwinklig auf einander sind. Dies widerspricht sowohl den Beobachtungen des Hrn. Ramsay, als auch den hier gegebenen theoretischen Entwicklungen.

Da indess die Abweichung von diesem Verhalten der Hauptabsorptionsrichtungen nie sehr gross sein wird, wenigstens nicht, so lange die procentischen Differenzen in den Lichtgeschwindigkeiten klein sind gegen die in den Absorptionscoefficienten, und da Hr. Becquerel eine zum Theil sehr gute Uebereinstimmung obiger Formel mit seinen eigenen Beobachtungen gefunden hat, was wohl auch darin mit begründet sein wird, dass dieselben am Epidot hauptsächlich für grünes Licht angestellt sind, während nach Hrn. Ramsay eine schiefe Lage der Maxima und Minima erst bei rothem Licht merklich wird, so soll hier noch untersucht werden, ob vielleicht bei geeigneten Annäherungen die

Becquerel'sche Formel in die von mir oben abgeleitete übergeht.

Da Hr. Becquerel die Fresnel'sche Definition der Polarisationssebene benutzt, während in den obigen Entwicklungen die Neumann'sche Definition angenommen ist, so muss man zunächst die Richtungscosinus $\cos \alpha'$, $\cos \beta'$, $\cos \gamma'$ derjenigen Richtung einführen, welche auf der Wellennormale (μ , ν , π) und den grossen Axen der Schwingungsellipse (M , N , P) rechtwinklig ist. Für diese Grössen gelten die Gleichungen:¹⁾

$$(17) \quad \cos \alpha' : \cos \beta' : \cos \gamma' = \frac{\mu}{a - \omega^2} : \frac{\nu}{b - \omega^2} : \frac{\pi}{c - \omega^2}.$$

Setzt man zur Abkürzung:

$$G = \frac{\mu^2 + \nu^2}{(a - \omega^2)(b - \omega^2)} + \frac{\nu^2 + \pi^2}{(b - \omega^2)(c - \omega^2)} + \frac{\pi^2 + \mu^2}{(c - \omega^2)(a - \omega^2)},$$

so folgt mit Rücksicht auf (12):

$$(18) \quad \cos \alpha' = \frac{\mu}{(a - \omega^2)\sqrt{V - G}}, \quad \cos \beta' = \frac{\nu}{(b - \omega^2)\sqrt{V - G}},$$

$$\cos \gamma' = \frac{\pi}{(c - \omega^2)\sqrt{V - G}}.$$

Die Gleichung (14) kann man nun in folgender Form schreiben;

$$G \cdot 2\kappa\omega^2 = \frac{a_{11}'}{a - \omega^2} \left(\frac{\nu^2}{b - \omega^2} + \frac{\pi^2}{c - \omega^2} \right) + \frac{a_{22}'}{b - \omega^2} \left(\frac{\pi^2}{c - \omega^2} + \frac{\mu^2}{a - \omega^2} \right)$$

$$+ \frac{a_{33}'}{c - \omega^2} \left(\frac{\mu^2}{a - \omega^2} + \frac{\nu^2}{b - \omega^2} \right) - 2a_{12}' \frac{\mu\nu}{(a - \omega^2)(b - \omega^2)}$$

$$- 2a_{23}' \frac{\nu\pi}{(b - \omega^2)(c - \omega^2)} - 2a_{31}' \frac{\pi\mu}{(c - \omega^2)(a - \omega^2)},$$

oder infolge (12) und (18) auch:

$$2\kappa\omega^2 = a_{11}' \cos^2 \alpha' + a_{22}' \cos^2 \beta' + a_{33}' \cos^2 \gamma'$$

$$+ 2a_{12}' \cos \alpha' \cos \beta' + 2a_{23}' \cos \beta' \cos \gamma' + 2a_{31}' \cos \gamma' \cos \alpha'.$$

Infolge der Bedeutung der a' , b' , c' nach den Gleichungen (der p. 665) wird dies zu:

$$(19) \quad 2\kappa\omega^2 = a' \cos^2 \alpha + b' \cos^2 \beta + c' \cos^2 \gamma,$$

1) Drude, Wied. Ann 32. p. 597. 1887. Durch ein Versehen sind dort für $\cos \alpha'$, $\cos \beta'$, $\cos \gamma'$ die Grössen M , N , H gesetzt.

wo hier $\cos \alpha$, $\cos \beta$, $\cos \gamma$ die Richtungscosinus der zur Wellennormale und (Neumann'schen) Schwingung senkrechten Strecke gegen die Axen s_1' , s_2' , s_3' bedeuten, d. h. $\cos \alpha$, $\cos \beta$, $\cos \gamma$ sind die Richtungscosinus der (Fresnel'schen) Schwingung gegen die Absorptionsaxen, sie haben also dieselbe Bedeutung, wie in der Becquerel'schen Formel.

In dieser Form bietet die Gleichung für $\kappa \omega^2$ viel Verwandtes mit der Becquerel'schen Formel für $\sqrt{i}$. Indess gestaltet sich der Ausdruck für $\sqrt{i}$ selbst hier durchaus anders.

$\sqrt{i}$ ist proportional mit $e^{-\kappa \omega}$; schon der Absorptionscoefficient κ/ω weicht von der Form der Gleichung (19) ab. Er behält diese Form, falls man die Aenderung von ω mit der Richtung der Wellennormale vernachlässigt. Unter dieser Voraussetzung erhält $\sqrt{i}$ die Form:

$$\begin{aligned}\sqrt{i} &= e^{-(a'' \cos^2 \alpha + b'' \cos^2 \beta + c'' \cos^2 \gamma)} \\ &= \sqrt{i_1}^{\cos^2 \alpha} \cdot \sqrt{i_2}^{\cos^2 \beta} \cdot \sqrt{i_3}^{\cos^2 \gamma},\end{aligned}$$

wobei i_1 , i_2 , i_3 die Intensitäten bedeuten, falls die Schwingung in einer der drei Absorptionsaxen erfolgt.

Der Unterschied dieser Formel gegenüber der Becquerel'schen ist bedeutend und z. B. bei Epidot ausserhalb der Beobachtungsfehler fallend. — Während, wie ich früher zeigte, die Ramsay'schen Beobachtungen am Epidot durch die dargelegte Theorie befriedigend dargestellt werden, ist dies daher mit den Becquerel'schen Beobachtungen, welche sich der Becquerel'schen Formel gut anschliessen, nicht möglich. — Umgekehrt vermag die Becquerel'sche Formel nicht die Ramsay'schen Beobachtungen darzustellen.

Ebenso wie die Formeln stehen also die Beobachtungen im Widerspruch mit einander, und es sind erneute Messungen durchaus erwünscht, um eine Entscheidung zwischen den Formeln nicht nur deductiv, sondern auch durch das Experiment herbeizuführen. — Theoretisch ist jedenfalls die Herleitung der Becquerel'schen Formel durchaus unzureichend.

Göttingen, Juni 1890.

IX. *Phosphoro-Photographie des ultrarothten Spectrums; von E. Lommel.*

(Aus den Sitzungsber. der math.-phys. Cl. d. k. bayer. Acad. d. Wiss.
1888. Bd. 18. H. III; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

(Hierzu Taf. VI Fig. 1–2.)

Wird ein Spectrum auf der Oberfläche einer vorher zu schwachem Leuchten gebrachten phosphorescirenden Substanz, z. B. auf einem mit Balmain'scher Leuchtfarbe bestrichenen Schirm, aufgefangen, so wirken bekanntlich die verschiedenen Partien des Spectrums in sehr verschiedener Weise auf die Substanz ein. Ein Theil der blauen und violetten, sowie ein Theil der ultravioletten Strahlen regen die Substanz zu erhöhtem Selbstleuchten an, die übrigen dagegen löschen das bereits vorhandene Phosphorescenzlicht mehr oder weniger aus, nachdem sie dasselbe zuerst zu hellerem Aufleuchten angefacht hatten.

Nach der Einwirkung erblickt man daher auf der phosphorescirenden Fläche ein eigenthümliches Bild, eine „Phosphorographie“, des Spectrums, welches an den von den erregenden Strahlen getroffenen Stellen heller, an den Stellen aber, auf welche die auslöschenden Strahlen wirkten, dunkler ist als der schwachleuchtende Grund.

Bei der genannten Substanz beginnt die Auslöschung, wenn wir von dem brechbareren Ende des Spectrums gegen das weniger brechbare vorschreiten, schon im Blau bei $F\frac{1}{2}G$, bewirkt im Gelb ein erstes Maximum der Dunkelheit, ein zweites zu beiden Seiten der Linie A , endlich ein drittes und dunkelstes im Ultraroth zwischen den Weglängen 861 bis 942 μ . Zwischen diesen beiden letzteren Maximis, welche als breite dunkle Streifen sich darstellen, findet nur eine sehr geringe auslöschende Wirkung statt; die beiden dunklen Streifen erscheinen daher durch einen hellgebliebenen Zwischenraum voneinander getrennt, das von Draper sogenannte „helle Rechteck (bright rectangle)“.

Sehr bemerkenswerth ist, dass auch eine schmale Partie

im Ultraviolett unmittelbar hinter der Linie *H* auslöschende Wirkung übt (Maximum der Dunkelheit bei $\lambda = 390$), die noch brechbareren ultravioletten Strahlen von $\lambda = 375$ bis $\lambda = 345$ aber wieder lichterregend wirken, jedoch ein mehr grünliches Phosphoreszenzlicht erzeugen, als die blauen und violetten Strahlen.

Sind in dem Spectrum, welches man auf der schwachphosphorescirenden Fläche entwirft, Lücken vorhanden, wie die Fraunhofer'schen Linien im Sonnenspectrum, so müssten sich dieselben in dem hellen Theile der Phosphorographie, d. h. in dem Gebiete der erregenden Strahlen, dunkel auf hellem Grunde, in dem dunklen Theile aber, d. i. im Gebiete der auslöschenden Strahlen, hell auf dunklem Grunde abbilden.

Mit dem Auge sind diese Linien in dem lichtschwachen phosphorographischen Bilde nur schwer wahrzunehmen, und nur dann, wenn das Auge durch längeres Verweilen im Dunkeln empfindlich genug geworden ist.

Da aber das bläuliche Licht der phosphorescirenden Fläche reich ist an photographisch wirksamen Strahlen, so lässt sich das phosphorographische Spectrum einfach dadurch photographiren, dass man eine lichtempfindliche Trockenplatte (Bromsilbergelatine) auf die phosphorescirende Fläche legt. Die photographische Platte ist weit empfindlicher als das Auge; sie erfasst und fixirt sofort alle Einzelheiten des phosphorographischen Bildes.

Diese Methode, das phosphorographische Spectrum zu photographiren, wurde bereits von Draper¹⁾ angewendet. Draper gibt jedoch an, dass eine Phosphorographie, und demnach auch ihr photographisches Bild, niemals scharf erscheint, und keine feineren Linien zeigen kann, und zwar aus folgendem Grunde. Das von der Substanz ausgestrahlte blaue Phosphoreszenzlicht ist selbst wieder fähig, die nämliche Substanz zum Leuchten anzuregen. Deckt man z. B. auf eine phosphorescirende Platte eine andere noch nicht erregte, so wird auch diese leuchtend. Auf einer und derselben phosphorescirenden Platte breitet sich daher die Lichtwirkung

1) Draper, Phil. Mag. (5) 11. p. 160. 1881.

seitlich aus, und greift von den durch directe Strahlung leuchtend gewordenen Theilchen auch auf benachbarte Theilchen über, welche von erregenden Strahlen gar nicht getroffen wurden. In dem phosphorographischen Spectrum werden daher die dunklen Linien, welche auf dem hellen Grunde erscheinen sollten, durch diese seitliche Wirkung der benachbarten leuchtenden Theilchen wieder zum Leuchten gebracht und sonach mehr oder weniger verwischt.

Dies gilt jedoch, wie ich gefunden habe, nur für das Gebiet der erregenden Strahlen, wo die Linien dunkel auf hellem Grunde erscheinen würden, nicht aber für das Gebiet der auslöschenden Strahlen. Die auslöschende Wirkung greift nämlich nicht nach seitwärts über, und die seitliche Ausbreitung der auf dunklem Grunde stehen gebliebenen hellen Linien wird durch die auslöschende Wirkung, welcher die Nachbartheilchen ausgesetzt sind, hinreichend im Schach gehalten.

Diese Beobachtung, welche ich insbesondere hinsichtlich der Linie *A* schon früher gemacht hatte¹⁾, liess erwarten, dass man auf dem Wege der „Phosphorographie“ wenigstens im Auslöschungsgebiet, welches den weitaus grössten Theil des Spectrums einnimmt, und besonders im Ultraroth, dennoch scharfe Bilder der Fraunhofer'schen Linien erhalten könne.

Ich veranlasste daher einen meiner Schüler, Hrn. L. F o m m, nach Draper's Methode das phosphorographische Bild des Spectrums zu photographiren. Die grösste Schwierigkeit bot die Herstellung möglichst ebener phosphorescirender Flächen. Hr. F o m m hat diese Aufgabe mit grossem Geschick gelöst.

Der Erfolg entsprach jener Erwartung. Das hellleuchtende Gebiet der erregenden blauen und violetten Strahlen erscheint auf der photographischen Platte sehr dunkel, ohne scharfe Linien, das Auslöschungsgebiet dagegen hell mit den Fraunhofer'schen Linien, von *F* $\frac{1}{2}$ *G* abwärts bis ins Ultraroth, wo jedoch der für Auslöschung fast unempfindliche Zwischenraum, das helle Rechteck Draper's, als ein breiter

1) Lommel, Wied. Ann. 20. p. 847. Taf. VII. Fig. 18. 1883.

dunkler Streifen sich geltend macht. Die Eigenthümlichkeit der Substanz, für Strahlen dieser besonderen Brechbarkeit fast unempfindlich zu sein, erschwert die Abbildung von Linien, welche diesem speciellen Gebiete angehören. Der Umstand jedoch, dass auch in dieser dunkeln Region einige noch dunklere Linien wahrgenommen werden, beweist, dass auch hier noch auslöschende Wirkung, wenn auch in sehr geringem Grade vorhanden ist.

Von den zahlreichen Aufnahmen des prismatischen Spectrums, welche gemacht wurden, sind auf der beigegebenen Taf. VI zwei in Photographiedruck unmittelbar nach den Originalplatten reproducirt. Das Spectrum Fig. 1 wurde mit einem Prisma aus Thalliumglas, dasjenige Fig. 2 mit einem Flintprisma erhalten. Ersteres erstreckt sich vom Ultraroth bis über die Linie *D*, letzteres bis über die Linie *b* hinaus.

Um die Linien im Ultraroth, welche theils in dem dunklen Gebiet, das in der Phosphorographie dem hellen Rechteck entspricht, theils in dem hellen Theil, wo das Hauptmaximum der Auslöschung liegt, sich zeigen, mit den vorhandenen Zeichnungen des ultrarothern Spectrums, insbesondere mit denjenigen Becquerel's¹⁾ und Abney's²⁾, vergleichen zu können, wurde folgendes Verfahren eingeschlagen. Da die Brechungscoëfficienten des Prismas für die sichtbaren Fraunhofer'schen Linien bekannt waren, konnten diejenigen im Ultraroth unter der Voraussetzung, dass die Abstände der Linien im Spectrum (das Prisma war bei der Aufnahme für die Linie *A* auf das Minimum der Ablenkung eingestellt) den Differenzen ihrer Brechungscoëfficienten proportional sind, leicht berechnet werden.

Nun haben Hr. Wüllner³⁾ und ich⁴⁾ gezeigt, dass die Dispersionsformel:

1) Becquerel, Ann. de chim. et de phys. (5) 30. p. 5. 1883.

2) Abney, Phil. Trans. 171. p. 653. 1880; 177. p. 457. 1887.

3) Wüllner, Sitzungsber. d. k. bayer. Acad. d. Wiss. 14. p. 245. 1884; Wied. Ann. 23. p. 306. 1884.

4) Lommel, Sitzungsber. d. k. bayer. Acad. d. Wiss. 16. p. 283. 1886; Wied. Ann. 30. p. 473. 1887.

$$n^2 - 1 = \frac{a + b\lambda^2}{1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}}$$

ihre für die sichtbaren Strahlen schon früher erprobte Gültigkeit auch im Ultraroth bewahrt, sodass aus ihr nicht nur für jede gegebene Wellenlänge der zugehörige Brechungscoefficient, sondern auch, wenn die Brechungscoefficienten bekannt sind, die zugehörigen Wellenlängen ermittelt werden können.

So ergaben sich für die mit den entsprechenden Buchstaben (Fig. 1) bezeichneten Stellen im ultrarothern Spectrum die folgenden Wellenlängen:

A 760	π 901—910,
X_2 857	ϱ 912—927,
X_3 869	σ 937—950.

Können diese Zahlen in Anbetracht ihrer indirecten Herleitung einen Anspruch auf grosse Genauigkeit nicht erheben, so genügen sie doch, um die in unserem Spectrum vorkommenden Linien und Liniengruppen mit denjenigen, welche Abney in seinen nach directer Photographie mittelst Bromsilberemulsion angefertigten Zeichnungen des ultrarothern Spectrums mit den gleichen Buchstaben bezeichnet hat, als identisch erkennen zu lassen. Bei Abney finden wir nämlich:

A 760	π 905,
X_2 854,2	ϱ 930,
X_3 866,1	σ 950.

Auch im allgemeinen Aussehen stimmt unser ultrarothern Spectrum sehr gut überein mit der Zeichnung, welche Abney von dem prismatischen Spectrum gibt. Die Linien X_2 und X_3 sind wie in der Abney'schen Zeichnung Einzellinien; auch die von Abney mit Z bezeichneten Linien finden sich auf einigen Platten (Fig. 2) innerhalb des dunklen Raumes angedeutet. Die Linien π , ϱ , σ erscheinen wie bei Abney als Liniengruppen, zu deren Auflösung stärkere Dispersion nöthig wäre. Dagegen gelang es mir nicht, unser Spectrum mit der Zeichnung, welche Becquerel nach einer Phosphorographie auf hexagonaler Blende (künstlich dargestelltem Wurtzit) entwarf, in vollen Einklang zu bringen. Für Linien,

welche dem Aussehen und der Gruppierung nach mit den unsrigen etwa übereinstimmen würden, findet man bei Becquerel ganz andere Wellenlängen angegeben.

Ueber die Wellenlänge 950 reicht unser Spectralbild nicht hinaus, weil, wie es scheint, die Balmain'sche Leuchtfarbe für Strahlen grösserer Wellenlänge nicht hinreichend empfindlich ist. Es findet sich eben in demselben nicht nur die Beschaffenheit der Sonnenstrahlung, sondern daneben auch das merkwürdige optische Verhalten der benutzten phosphorescirenden Substanz ausgeprägt.

Lassen sich die beigegebenen Spectralbilder des weniger brechbaren und insbesondere des ultrarothten Spectrums, was die Ausdehnung und die Fülle der Linien betrifft, den grossen Abney'schen Tafeln, welche das Gitterspectrum wiedergeben, auch nicht an die Seite stellen, so dürfen sie doch als die ersten bezeichnet werden, in welchen der Habitus des ultrarothten Spectrums, ohne Dazwischenkunft der Hand eines Zeichners¹⁾, gleichsam in Naturselbstdruck veröffentlicht wird.

Die Versuche, nach dieser Methode das ultrarothte Spectrum zu photographiren, insbesondere auch das Gitterspectrum, werden im physikalischen Institut der Universität fortgesetzt.

1) In den Sitzungsberichten der k. bayr. Acad. d. Wiss. sind die Spectralbilder unmittelbar nach den Originalplatten photographisch reproducirt. Die hier beigegebene Tafel VI gibt eine möglichst treue lithographische Nachbildung jener Phototypen.

X. *Phosphoro-Photographie des ultrarothten Gitterspectrums; von E. Lommel.*

(Aus den Sitzungsber. der math.-phys. Cl. d. k. bayr. Acad. d. Wiss.
1890. Bd. 20. H. I; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

(Hierzu Taf. VI Fig. 3–6.)

Nach der in einer früheren Mittheilung¹⁾ dargelegten und dort auf das prismatische Spectrum angewendeten phosphorographischen Methode hat Hr. L. Fomm auf meine Veranlassung und unter meiner Leitung nunmehr auch den rothen und ultrarothten Theil des Gitterspectrums der Sonne photographirt.

Es diente hierzu ein Rowland'sches Concavgitter von 1,8025 m Radius (etwa 6 Fuss engl.) mit 14436 Strichen auf den englischen Zoll (568 Striche per mm).

Der Spalt war fest aufgestellt im Kreuzungspunkt zweier zu einander rechtwinkliger horizontaler Schienenstränge, deren einer parallel, der andere senkrecht steht zur Richtung der einfallenden Sonnenstrahlen. Gitter und Auffangschirm bewegen sich längs dieser Schienen vermöge zweier kleinen Rollwagen, die durch eine Stange von der Länge des Krümmungsradius des Hohlglitters mit einander verbunden sind. Diese Stange ist an ihren Enden, welche das Gitter und die Bildfläche tragen, drehbar um Zapfen, die sich auf der Mitte jedes Wagens erheben. Die optische Axe des Hohlglitters und die Normale der Bildfläche sind zur Stange parallel gerichtet. Vermöge dieser von Rowland angegebenen Einrichtung bleiben während der Bewegung der Rollwagen Spalt, Gitter und Bildfläche stets auf einem Kreise, dessen Durchmesser gleich dem Radius des Hohlspiegels ist, und die Bildfläche befindet sich automatisch stets im Focus des Glitters.

1) Lommel, Münch. Sitzungsber. 18. p. 397. 1888; Wied. Ann. 39. p. 681. 1890.

Das Sonnenlicht, welches ein Uhrwerkheliostat in das Dunkelzimmer warf, wurde mittelst Linse auf dem Spalte concentrirt. Da das vom Gitter unmittelbar auf der phosphorescirenden Fläche entworfene Spectrum nicht intensiv genug war, um hinreichend stark auf die Platte zu wirken, so wurde vor das Gitter noch eine achromatische Linse von 95 cm Brennweite geschaltet, welche den Focus des Gitters verkürzte, und die Platte entsprechend näher gerückt. Sind Linse und Bildfläche auf der Stange in der richtigen Lage festgestellt, so bleibt auch jetzt bei Bewegung der Stange die Bildfläche stets im Focus.

Diese Linse, in der Steinheil'schen Werkstätte vorzüglich ausgeführt, ist kein gewöhnliches Achromat, sondern sie vereinigt die Strahlen der Linie $A(\lambda = 760)$ mit den ultrarothten Strahlen von der Wellenlänge 950. Um eine solche Linse zu berechnen, mussten für die beiden anzuwendenden Glassorten nebst den Brechungscoefficienten für die Linie A auch diejenigen für die Wellenlänge 950 gegeben sein; dieselben wurden aus der bereits bewährten Formel¹⁾:

$$n^2 - 1 = \frac{a + b\lambda}{1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}}$$

berechnet, nachdem deren Constanten mittelst der bekannten Brechungscoefficienten für die Fraunhofer'schen Linien bestimmt waren.

Von den Spectren des Gitters wurde dasjenige zweiter Ordnung als das lichtstärkste zur Aufnahme benutzt. Um die störende Wirkung des dritten Spectrums, dessen brechbareres Ende über das weniger brechbare des zweiten übergreift, auszuschliessen, war die Oeffnung des Heliostaten mit einem rothen Glase bedeckt.

Die phosphorescirende Fläche war 15 cm lang und 2 cm breit; dieselben Dimensionen haben daher die jedesmal aufgenommenen Spectraltheile. Ebenso lang (6 engl. Zoll) waren Abney's²⁾ photographische Platten; während aber bei Ab-

1) Wüllner, Münch. Sitzungsber. 14. p. 245. 1884; Wied. Ann. 23. p. 306. 1884; E. Lommel, Münch. Sitzungsber. 16. p. 283. 1886; Wied. Ann. 30. p. 473. 1887.

2) Abney, Phil. Trans. 171. p. 653. 1880; 177. p. 457. 1887.

ney diese Erstreckung das Spectrum von A ($\lambda = 760$) bis $\lambda = 1075$ umfasste, waren bei uns drei Platten erforderlich, um das Spectrum von B ($\lambda = 687$) bis $\lambda = 950$ zu fassen, wobei dafür Sorge getragen wurde, dass eine bemerkenswerthe Liniengruppe, mit welcher eine Platte endigte, sich am Anfang der folgenden Platte wiederholte.

Abney hat die Abstände der Linien auf seinen Photographen mikrometrisch gemessen und aus diesen Messungen die zugehörigen Wellenlängen abgeleitet. Hiernach wurden in 20fach vergrössertem Maassstab die schönen Zeichnungen des ultrarothten Gitterspectrums entworfen, welche seinen Abhandlungen beigegeben sind.

Um unser phosphorographisches Spectrum mit dem photographischen Abney's zu vergleichen, wurden von den Originalplatten auf photographischem Wege in vier Abtheilungen vergrösserte Copien hergestellt und diese mit einer Wellenlängenscala versehen. Als Anhaltspunkte für die Eintheilung dienten die Linien B ($\lambda = 687$) und die feine Linie ($\lambda = 762$), mit welcher die nach A gegen Ultraroth hin folgende bemerkenswerthe Liniengruppe beginnt. Diese Theilung wurde längs des ganzen Spectrums fortgesetzt.

Die so erhaltenen vier Spectralstreifen sind, phototypisch¹⁾ reproducirt, auf Taf. VI. Fig. 3—6 der gegenwärtigen Notiz beigegeben. Obgleich diese Reproduktionen an Schärfe den ursprünglichen Platten nachstehen und manche auf diesen vorhandenen sehr feinen Linien nicht oder nur undeutlich wiedergeben, liefern sie doch ein charakteristisches und von subjectiver Auffassung völlig freies Bild von dem Habitus dieses Spectralgebietes.

Die Vergleichung mit dem Abney'schen Spectrum ergibt sehr nahe Uebereinstimmung; die von ihm mit Z , X_I , X_{II} , X_{III} , X_{IV} , Y bezeichneten Linien treten auch hier an den entsprechenden Stellen deutlich hervor; wo bei Abney zwischen den Gruppen stärkerer Linien sich Zwischenräume mit nur schwachen Linien finden, ist dies auch in unserem Spectrum der Fall. Auch die an der Scala abgelesenen Wellenlängen stimmen mit den Werthen Abney's meist bis zur vierten Ziffer überein.

1) Vgl. Anm. p. 686.

Diese Uebereinstimmung beweist, dass die schon mehrfach beschriebenen optischen Eigenthümlichkeiten der phosphorescirenden Substanz der richtigen Wiedergabe der Spectrallinien nicht hinderlich sind, und insbesondere nicht zu neuen, der Lichtquelle fremden Linien Anlass geben. Die Maxima der Auslöschung bewirken nur, dass an den entsprechenden Stellen der Untergrund des Spectrums als breites helleres Band erscheint, auf welchem die Sonnenlinien um so deutlicher hervortreten. Am ungünstigsten für die Phosphorographie ist das merkwürdige neutrale Gebiet von $\lambda=800$ bis $\lambda=865$, das sogenannte „helle Rechteck“, wo die auslöschende Wirkung eine sehr geringe ist. Dieses Gebiet, auf der phosphorescirenden Fläche hell bleibend, erscheint auf der photographischen Platte als eine breite verwaschene dunkle Zone, welche jedoch wegen der grösseren Dispersion des Gitters in dem vorliegenden Spectralbild weit weniger scharf hervortritt, als in den früher mitgetheilten prismatischen Spectren. Aber auch in dieser dunklen Zone haben sich nicht nur die dahin fallenden starken Linien Z , X_I , X_{II} , X_{III} , sondern auch eine Anzahl feinerer Linien hinreichend deutlich abgebildet.

Auch zu Erforschung der Emissionsspectra der Metaldämpfe im electrischen Flammenbogen hat sich die phosphorographische Methode bereits als geeignet erwiesen, und werden Versuche in dieser Richtung fortgesetzt.

XI. Ueber den Einfluss der Oberflächenbegrenzung der Flüssigkeit und der Schwere des Dampfes auf die Verdampfung; von Eug. Blasius.

Hr. Stefan¹⁾ hat die Analogien, welche zwischen gewissen Problemen über die Verdampfung von verschiedenen begrenzten Flüssigkeiten und Problemen der Wärmeleitung und der Electrostatik vorhanden sind — Analogien, welche der gleiche Bau der bezüglichen Differentialgleichungen bedingt — benutzt, um die Rechnungen, welche für einige Aufgaben der letzteren Art vorliegen, auf die ersteren anzuwenden. Von besonderem Interesse ist namentlich das so gewonnene Resultat, dass die Verdampfung von kreisförmig oder elliptisch begrenzten Becken nicht proportional der Oberfläche ist. Ferner gaben die Rechnungen Stefan's Aufschluss über die von verschiedenen Theilen der Flüssigkeit stattfindende Verdampfung. Hr. Winkelmann²⁾ hat einige Ergebnisse dieser Theorie experimentell geprüft und kommt zu folgendem Schlusse: „Die Versuche ergeben daher keine numerische Uebereinstimmung mit der Theorie Stefan's; die Ursache hierfür liegt aber wahrscheinlich nicht in einem Mangel der Theorie, sondern in der Unvollkommenheit der Versuche, die nur dann eine völlige Uebereinstimmung liefern können, wenn die Stromlinien keine Verzerrung erleiden. Eine solche Verzerrung ist aber schon durch die Einführung eines Körpers in den von den Strömungslinien beanspruchten Raum nothwendig gegeben, ganz abgesehen davon, dass auch Luftströmungen, wenn auch nur sehr schwacher Natur, hier in einem bestimmten Sinne mitgewirkt haben können. Jedenfalls ist durch die vorliegenden Versuche das allgemeine Resultat Stefan's, nach welchem die Verdampfung an verschiedenen Stellen der Oberfläche verschieden und am Rande beträchtlich grösser als in der Mitte ist, vollkommen bestätigt.“

Dieses allgemeine Resultat ist begrifflicher Weise nicht

1) J. Stefan, Wied. Ann. 17. p. 550. 1882.

2) A. Winkelmann, Wied. Ann. 35. p. 401. 1888.

abhängig von den zu Grunde gelegten Differentialgleichungen, und da eine ganze Reihe von anderen Vorgängen in qualitativer Weise sich ähnlich vollzieht, so mag zuerst eine elementare Ueberlegung gegeben werden, welche es gestattet, wenigstens den Verlauf einiger besonders auffallender Erscheinungen zu verstehen. Sei eine Ebene von unendlicher Ausdehnung gedacht, aus welcher gleichmässig überall eine Abgabe von Substanz von der einen Seite zur anderen stattfindet. Sei diese Ebene ferner in congruente Stücke, etwa Rechtecke, eingetheilt, dann wird jedes Prisma, welches senkrecht über einem solchen Stücke errichtet wird, ebensoviel von dieser Substanz aufnehmen, wie seine Nachbarn, und jedes Prisma gibt an seine Nachbarn ebenso viel ab, als es von ihnen wieder empfängt. Anders verhält es sich in der Nähe einer Begrenzungslinie, wenn die Ebene nicht mehr als unbegrenzt vorausgesetzt wird. Die Prismen am Rande werden dann auf der einen Seite keine Nachbarn mehr haben, die direct auf die Substanz stossen, und der Raum, welcher sich dort an Stelle der Nachbarn befindet, wird zwar den Randprismen Substanz entziehen, aber nicht in dem gleichen Maasse ersetzen können. Mit einem Worte, das directe Absatzgebiet für die Randtheile ist ein grösseres, als für die Mitteltheile. Es ist eine oft beobachtete Thatsache, dass ein fester Körper, etwa ein Krystall, der in Lösung geht, vorwederweise zuerst an den Kanten angegriffen wird, dass ferner an den scharfen Kanten häufig besonders schnell man schon besondere, dem Krystallbau zukommende Wachstumsrichtungen angenommen hat. Beide Thatsachen und viele andere haben denselben Grund. Wenn ASB den Grundriss eines Keils darstellt, die Substanz vorstellt, die sich an S bildet oder auf Kosten der Substanz AB wächst, so ist S bei M gewissermaßen ein Concurrentenpunkt der Bewegung von SN . Diese Dar-

stellung ist natürlich nur eine Umschreibung der Erklärung, welche Hr. Lehmann für solche Vorgänge gibt: Eine der Niveauflächen der Concentration muss die Oberfläche des sich lösenden oder wachsenden Körpers sein, eine andere ist eine Kugel, welche um den Körper in solcher Entfernung liegt, dass sich kein Einfluss des Körpers bemerkbar macht. Daraus kann man allgemein auf die Dichtigkeit der Strömungslinien an den hervorstehenden Theilen des Körpers schliessen.

Auch für Probleme ganz anderer Art, wie Wärmeleitung und Verdampfung, gelten natürlich dieselben Ueberlegungen.

Um die stärkere Verdampfung am Rande und namentlich an den Ecken schnell zu demonstrieren, kann man folgendes Verfahren anwenden. Aus einem Stücke Carton, etwa von der Dicke einer Visitenkarte, wird irgend eine Figur ausgeschnitten, deren Dimensionen einige Centimeter betragen. Man presst den Carton gegen eine kalte Scheibe (die Versuche wurden im Winter gemacht), haucht aus einiger Entfernung gegen die Karte und nimmt sie schnell weg. Auf der Scheibe befindet sich dann die scharf gezeichnete Figur. Die Verdampfung geht nun sehr schnell vor sich, und während die Figur sich verkleinert, runden sich die Ecken mit grosser Schnelligkeit ab. Bei Versuchen mit verschieden geformten Figuren, namentlich aber mit Kreisen, die doch eigentlich hätten Kreise bleiben sollen, zeigte sich übrigens noch ein anderes auffallendes Verhalten. Figuren, die sowohl nach rechts und links, wie nach oben und unten symmetrisch waren, blieben nach rechts und links symmetrisch, verloren aber die andere Symmetrie, und zwar wurde beispielsweise aus dem Kreise ein Oval, das in der Richtung seiner (einzigen) verticalen Symmetrieaxe verkürzt war. Am oberen Rande findet die Verdampfung schneller statt, als an den übrigen. Die Temperaturunterschiede würden dieses Verhalten kaum erklären. Die Erscheinung illustriert dagegen eine andere Schlussfolgerung Stefan's. In der Nähe kalter Fenster findet nämlich, auch wenn die Fenster geschlossen sind, eine ziemlich starke Strömung der Luft von oben nach unten statt, und Stefan bemerkt: „Bewegt sich ein Luftstrom über eine Wasserfläche, so wird er nur an-

fänglich, nachdem er über die Grenze derselben getreten ist, grössere Mengen Wasserdampf aufnehmen, bei seinem weiteren Fortschreiten aber die Verdunstung nicht mehr viel fördern können.“

Auf ganz anderem Wege wurden die folgenden Resultate gewonnen, die auf einen Einfluss der Schwere des Dampfes auf die behandelten Probleme der Verdampfung Bezug haben. Es wurde nämlich die sinnreiche Töpler'sche Schlierenmethode angewandt. Die alten Versuche Töpler's selbst sind geeignet, auf diese Verhältnisse hinzuweisen. Töpler¹⁾ untersuchte auch im besonderen die Diffusion der Dämpfe und beschreibt speciell die Erscheinungen beim Verdunsten von Aether folgendermaassen: „Wegen des hohen specifischen Gewichtes der Aetherdämpfe fliessen dieselben seitlich über den Rand des mit Aether gefüllten Gefässes, etwa wie in Fig. 2 verzeichnet. Ueber dem Gefässe bildet sich eine ruhige glänzende Dunsthülle, welche gegen den Rand hin gekrümmt ist. Die Höhe dieses Dunstspiegels über dem Gefässrande scheint ganz unabhängig von der Gestalt des Gefässes und der Verdunstungsfläche zu sein.“ Die bezügliche Figur ist nebenstehend copirt. Bei einer Wiederholung der Töpler'schen Versuche fand ich seine Beobachtungen vollständig bestätigt.



Fig. 2.

Bei Bewegung der Luft bewegt sich auch der einem Wasserfall in vieler Beziehung ähnliche Dampfstrom an dem Rande des Gefässes und man hat vermuthlich ein Bild, welches eine Niveaufläche der Concentration sehr angenähert darstellt. Dasselbe steht nun ganz im Widerspruch mit der Stefan'schen Theorie, nach der die Niveauflächen über der Flüssigkeit nicht wie hier im grossen ganzen eben, sondern ellipsoidische Flächen sind. Die Rechnung Stefan's bezieht sich auf den Fall, dass sich die Flüssigkeitsoberfläche in einer für die Dämpfe undurchlässige Ebene fortsetzt. Durch Anwendung einer solchen fällt allerdings der Dampfstrom

1) A. Töpler, Beobachtungen nach einer neuen optischen Methode. Bonn 1864.

weg und die Dunsthülle dehnt sich dafür seitlich aus; von einer Annäherung an die elliptische Form ist aber auch nichts zu sehen. Aus den seitlichen Strömen wird jeder, der die Erscheinung sieht, mit Töpler schliessen, dass die Schwere bei dem ganzen Vorgange eine sehr erhebliche Rolle spielt. Was hingegen sonst die Deutung der Erscheinung anlangt, so ist dieselbe weniger einfach. Dass man wirklich streng genommen den Umriss einer Niveaufläche der Concentration sieht, lässt sich bei dem complicirten Gange, den die Lichtstrahlen durch das System der Niveauflächen nehmen, schwerlich behaupten. In Bezug auf die Grösse der Abweichung dieser Fläche von der theoretisch geforderten könnte die Methode also möglicherweise täuschen. Daher mag ein anderer Versuch erwähnt werden, der den Einfluss der Schwere noch besser erkennen lässt. Es wurde eine Glasröhre, die mit Aether angefüllt war, nach der Schlierenmethode beobachtet, wenn das offene Ende nach oben und wenn es nach unten gekehrt war. Damit in letzterem Falle der Aether nicht ausläuft, wurde ein Docht in der Röhre angebracht. Wäre nur die Diffusion im Spiele, so müsste das Bild in beiden Fällen dasselbe sein. Es erschien nun eher, als wenn die Schwere allein maassgebend sei. In einem Falle war in der Verlängerung der Röhre ein Cylinder zu sehen, der sich mehr als einen halben Decimeter ganz deutlich verfolgen liess und bei Bewegungen der Luft vollständig wie ein herunterhängender Faden hin und her bewegte. Dieser Cylinder, den man wohl ohne Widerspruch als Beweis eines Dampfstromes ansehen kann, war im Falle, dass die Oeffnung der Röhre oben war, nicht nach oben gekehrt, sondern umgeklappt, und lief nun an den Röhrenwänden herunter. Wenige Millimeter über der Mündung der Röhre war gar nichts zu sehen. Die Erscheinungen, die bei alleiniger Berücksichtigung der Diffusion ganz gleich sein sollten, waren also in Wirklichkeit völlig verschieden. Man wird dieses Verhalten einiger Dämpfe auch leicht verstehen, wenn man daran denkt, dass man Kohlensäure aus einem Gefäss in das andere giessen kann. Von Aetherdämpfen speciell ist das Gleiche bekannt.¹⁾

1) Roscoe-Schorlemmer, Lehrb. d. Chem. 3. p. 294.

Nach diesen Versuchen ist wohl zu schliessen, dass das wirkliche Verhalten der Dämpfe sich noch viel weiter von der Theorie entfernt, wenn diese nur auf die Diffusion Rücksicht nimmt, als es die Abweichungen der Versuche Winkelmann's von den Resultaten Stefan's erwarten liessen, und als einen Hauptgrund dieser Abweichungen wird man den Einfluss der Schwere ansehen. Bei anderen Versuchen, so z. B. wenn der schwerere Dampf in einem Cylinder von unten nach oben diffundirt, kommt dieser Einfluss nicht in Betracht.

Zum Schlusse möchte ich noch Hrn. Sohncke meinen Dank sagen, der mir gestattete, einige der Versuche in seinem Institute anzustellen, und gleichfalls Hrn. Winkelmann danken, der mir verschiedentlich auf meine bezüglichen Fragen in liebenswürdiger und anregender Weise Auskunft gab.

Phys. Inst. der Univ. Berlin, im Mai 1890.

XII. Ueber die Abhängigkeit der Wärmeleitung der Gase von der Temperatur; von W. Eichhorn.¹⁾

I. Einleitung.

Ueber die Veränderung der Wärmeleitung der Gase liegen verschiedene Arbeiten vor. Im Folgenden finden sich die bisher erhaltenen Coëfficienten für die Abhängigkeit der Leitung von der Temperatur zusammengestellt. Es erhielten:

		für Luft	Wasserstoff	Kohlensäure
Winkelmann	1876 ²⁾	0,00277	* *	0,0050
Grätz	1881 ³⁾	0,00185	0,0016	0,0022
Winkelmann	1883 ⁴⁾	0,00208	* *	0,00380
„	1886 ⁵⁾	0,00206	0,00206	0,00366
Schleiermacher	1888 ⁶⁾	0,00289	0,00275	0,00548

* * Gleich dem Coëfficienten der Luft vorausgesetzt.

Winkelmann zeigte ⁷⁾ dass die Grätz'schen Werthe keine entscheidende Bedeutung besitzen, und bestätigte die 1883 gewonnenen Resultate 1886 auf ganz abweichendem Wege. Angesichts der neuerdings von Schleiermacher, ebenfalls nach einer neuen Methode angegebenen, beträchtlich grösseren Zahlen erschien es angezeigt, eine erneute Untersuchung über die schwebende Frage anzustellen, und zwar nach der von Winkelmann zuerst benutzten Methode mit Berücksichtigung der Wirkung etwaiger Fehlerquellen. Man musste von dieser neuen Bestimmung um so eher ein günstiges Resultat erwarten, als die Möglichkeit vorlag, mit Apparaten aus neuem Jenaer Glas zu arbeiten, welches in thermischer Hinsicht die vorzüglichsten Eigenschaften bietet, sodass man von einer aus der thermischen Nachwirkung herrührenden

1) Auszug aus einer in Jena eingereichten Dissertation. Jena 1889.

2) Winkelmann, Pogg. Ann. **159**. p. 177. 1876.

3) Grätz, Wied. Ann. **14**. p. 232. 1881.

4) Winkelmann, Wied. Ann. **19**. p. 649. 1883.

5) Winkelmann, Wied. Ann. **29**. p. 68. 1886.

6) Schleiermacher, Wied. Ann. **34**. p. 613. 1888.

7) Winkelmann, Wied. Ann. **14**. p. 534. 1881.

Unsicherheit in der Temperaturbestimmung vollkommen frei zu werden hoffen konnte. Zugleich erschien es von Interesse; die Versuche auf ein weiteres Gas mit starker Abhängigkeit der Wärmeleitung von der Temperatur — das Aethylen — auszudehnen. Das sind die Gesichtspunkte, denen die nachfolgende Arbeit ihre Entstehung verdankt.

Die Untersuchungsmethode hat Winkelmann ausführlich dargelegt.¹⁾ Es wurden Glasapparate benutzt, die eine Füllung mit verschiedenen Gasen zuließen, sodass die Abkühlungsgeschwindigkeit eines Thermometers in denselben beobachtet werden konnte und zwar, indem der Apparat einmal in Eis, dann in siedendes Wasser gesetzt wurde. Infolge der Versuchsanordnung²⁾ war das Eintreten einer Undichtigkeit am Apparate, oder das Zurückbleiben von Feuchtigkeit im Gase ausgeschlossen. Die Reinheit der Füllung wurde herbeigeführt durch wiederholtes Durchspülen mit dem zu benutzenden Gase, controlirt durch Beobachtung Gases verschiedener Entwicklung. Auf die Temperaturbestimmung des Bades und das Einsetzen der Apparate in dieselbe wurde grosse Sorgfalt verwendet. Letzteres geschah immer gleichmässig und zwar so tief, dass ein tieferes Einsetzen keinen Einfluss hatte.

Die fünf untersuchten Apparate sind von Hrn. Haak in Jena in vorzüglicher Weise ausgeführt. Der Durchmesser der Thermometerkugeln war für alle Apparate ca. 1 cm. Die sonstigen Verhältnisse ergeben sich aus nachstehender Tabelle, deren Data übrigens nur annähernd gelten, da die Apparate nicht zerschnitten wurden.

Appar.	Quecksilbergewicht in der Thermometerkugel	Abstand der Hülle vom Thermometergefäss	Länge des Stieles der Kugel innerhalb der Hülle	Dicke des Stieles d. Thermometerkugel
I	5,19 g	1 cm	1 cm	3 mm
II	5,37 „	0,5 „	0,5 „	3 „
III	6,02 „	1 „	2,5 „	2,5 „
IV	5,95 „	0,5 „	2 „	2,5 „
V	5,40 „	0,25 „	2 „	2,5 „

1) Winkelmann, Pogg. Ann. 159. p. 177. 1876.

2) Genaueres in der genannten Dissertation.

II. Beobachtungsergebnisse.

Im Folgenden ist für Luft, Apparat III, das Beobachtungsmaterial mitgetheilt, um ein Urtheil über die erreichte Genauigkeit zu gewähren. Es wurde Gas vom Druck 4 mm und 8 mm, verschiedenen Füllungen entnommen, untersucht. Die Spalten t_1 geben die beobachteten Durchgangszeiten — als Mittel von fünf Versuchsreihen, bei Wasserstoff von 15 —, τ_1 die Temperaturen, für welche diese Zeiten gelten, ϑ die Temperatur des Bades und $v \log e$ die Abkühlungsgeschwindigkeit multiplicirt mit dem Logarithmus von e . Von den angegebenen Zahlen sind nur die Werthe für $v \log e$ unmittelbar miteinander zu vergleichen. Denn die Abkühlungszeiten, ebenso wie die Zeitensummen, beziehen sich auf verschiedene Temperaturen, wie aus den Spalten ϑ und τ ersichtlich ist. Die Werthe von $v \log e$ aber weichen nur wenig voneinander ab, und so kann man die Uebereinstimmung der Beobachtungen als eine recht befriedigende bezeichnen.

Apparat III.

Luft.

a. Abkühlung in siedendem Wasser.

1. Druck 4 mm.

2. Druck 8 mm.

ϑ	Mittel	τ_1	$v \log e$
	99,71		
t_1	0	120,52	
	9,18		0,002 376
	18,51		2 397
	28,15		2 405
	38,31		2 423
	49,63	115,52	2 414
	61,08		2 406
	73,60		2 415
	87,20		2 416
3	102,4		2 425
3	117,58	110,52	2 419
2,5	135,13		2 418
2,5	153,63	108,52	2 447
2,5	174,46		0,002 421

ϑ	Mittel	τ_1	$v \log e$
	99,83		
t_1	0	120,52	
	9,05		0,002 376
	18,44		2 397
	28,31		2 405
	38,5		2 423
	49,79	115,52	2 414
	61,85		2 406
	74,28		2 415
	87,88		2 416
	102,25		2 425
	118,56	110,52	2 419
	136,31		2 418
	155,21	108,52	2 447
	174,46		0,002 421

Die Berechnung dieser Mittelwerthe siehe 703.

b. Abkühlung in schmelzendem Eis.

1. Druck 4 mm.				2. Druck 8 mm.			
ϑ	Mittel	τ_1	$v \log e$	ϑ	Mittel	τ_1	$v \log e$
t_1	0			t_1	0		
	0	19,73			0	19,65	
	14,99		0,001 507		15,32		0,001 482
	31,27		1 484		31,55		1 480
	48,42		1 479		48,78		1 476
	66,68		1 478		67,17		1 472
	85,84	14,73	1 478		86,4	14,65	1 477
	106,63		1 477		107,41		1 474
	128,94		1 475		129,59		1 475
	153,68		1 470		154,27		1 472
	179,29		1 475		180,23		1 476
	207,69		1 478		209,01		1 479
	240,61	8,73	1 472		241,50	8,65	1 476
	1264,04		0,001 475		1271,30		0,001 475

Im übrigen sind in den Tabellen 1 — 5 die zur Berechnung nöthigen Data zusammengestellt. In diesen Tabellen bedeutet τ_0 die Anfangstemperatur bei der ersten Ablesung, Σt die Summe der Abkühlungszeiten, τ die Temperatur, für welche der Mittelwerth von $v \log e$ gilt. Das Zeichen * gibt an, dass die Beobachtung mit verkürztem Quecksilberfaden angestellt wurde. In diesen Fällen wurde nämlich ein Theil des Quecksilbers durch Erhitzen in einen birnförmigen Ansatz am oberen Ende des Thermometers übergeleitet und abgetrennt. Im allgemeinen wurden die Durchgangszeiten für die ganzen Intervalle zwischen 120 und 108, resp. 20 und 8 bestimmt. Wo dies nicht der Fall war, ist es besonders angegeben.

Tabelle 1. Apparat I.

Gas	Druck	ϑ	τ_0	Σt	$v \log e$	τ
Luft . . .	3 mm	99,72°	119,14°	876,11 ^s	0,002 652	107,28°
	3 "	0,0	20,0	1328,26	0,001 679	7,88
Wasserstoff .	48 "	99,57	118,58 *	1) 144,12	0,009 092	106,82
	48 "	0,0	20,0	321,05	0,006 944	8,32
Aethylen .	10 "	100,09	120,12 *	857,74	0,002 595	107,93
	5 "	100,39	119,87	871,22	0,002 655	—
	10 "	0,0	20,06	1510,36	0,001 470	7,86
	5 "	0,0	20,06	1506,20	0,001 474	7,86
Kohlensäure	0 "	100,43	119,80	2) 994,53	0,002 340	108,00
	0 "	0,0	20,06	1348,79	0,001 358	8,05

1) Beob. bei 20, 18, 16, 14, 12, 10, 8.

2) Beob. bei 20, 19, 18, ... 9.

Tabelle 2. Apparat II.

Gas	Druck	ϑ	τ_0	Σt	$v \log e$	τ
Luft . . .	9,5 mm	99,71°	119,86°	710,81*	0,003 093	107,69°
	20 "	99,71	119,86	708,61	0,003 100	107,69
	9,5 "	0,0	20,36	1083,55	0,002 008	8,05
	20 "	0,0	20,36	1085,60	0,002 004	8,05
Wasserstoff.	52 "	99,23	119,97	¹⁾ 100,45	0,011 518	107,36
	26 "	99,90	119,97	¹⁾ 104,73	0,011 583	107,36
	52 "	0,0	20,39	¹⁾ 133,01	0,008 912	7,92
	50 "	0,0	20,39	¹⁾ 132,88	0,008 922	7,92
Kohlensäure	5 "	100,29	121,55 *	771,01	0,002 641	108,77
	5 "	0,0	20,36	²⁾ 1149,62	0,001 556	8,19
Aethylen. .	10 "	100,10	120,74 *	717,00	0,002 977	108,55
	5 "	100,42	120,93 *	723,28	0,002 978	108,55
	10 "	0,0	20,53	1266,04	0,001 699	7,94
	5 "	0,0	20,53	1276,19	0,001 697	7,94

Tabelle 3. Apparat III.

Gas	Druck	ϑ	τ_0	Σt	$v \log e$	τ
Luft . . .	4 mm	99,71°	120,52°	874,46*	0,002 427	107,95°
	8 "	99,83	120,52	880,43	0,002 421	107,95
	4 "	0,0	19,73	1264,04	0,001 475	8,07
	8 "	0,0	19,65	1271,30	0,001 475	8,07
Wasserstoff.	40 "	99,55	120,52	¹⁾ 132,35	0,008 611	107,74
	70 "	99,87	120,52	³⁾ 202,17	0,008 626	107,74
	40 "	0,0	19,74	³⁾ 311,85	0,006 543	7,85
	70 "	0,0	19,74	³⁾ 312,96	0,006 550	7,85
Kohlensäure	4 "	100,14	128,58 *	938,65	0,002 301	108,27
	4 "	0,0	19,77	²⁾ 1433,97	0,001 297	7,90
Aethylen. .	10 "	100,29	124,54 *	701,68	0,002 ²⁾ 463	100,25
	5 "	100,35	124,54 *	702,01	0,002 465	100,25
	10 "	0,0	22,65	1400,71	0,001 848	9,21
	5 "	0,0	22,65	1399,34	0,001 849	9,21

Tabelle 4. Apparat IV.

Gas	Druck	ϑ	τ_0	Σt	$v \log e$	τ
Luft . . .	4 mm	99,78°	120,97°	722,90*	0,002 850	108,23°
	8 "	99,78	120,97	717,76	0,002 870	108,23
	4 "	0,0	20,06	1218,00	0,001 823	8,46
	8 "	0,0	20,06	1215,50	0,001 826	8,46

1) Beob. bei 20, 18, 16, 14, 12, 10, 8.

2) Beob. bei 20, 19, 18, ... 9.

3) Beob. bei 20, 18, 16, 14, 13, 12, 11, 9, 8.

Gas	Druck	ϑ	r_0	Σt	$v \log e$	τ
Wasserstoff.	40 mm	99,58°	120,97°	1) 100,39 ^a	0,011 058	107,75°
	70 "	99,89	120,97	151,68	0,011 148	107,75
	40 "	0,0	20,06	2) 231,81	0,008 641	7,75
	70 "	0,0	20,06	3) 231,07	0,008 669	7,75
Kohlensäure	4 "	100,07	120,92	772,79	0,002 726	108,33
	4 "	100,07	20,06	1136,71	0,001 605	8,05

Tabelle 5. Apparat V.

Gas	Druck	ϑ	r_0	Σt	$v \log e$	τ
Luft . . .	3 mm	99,72°	120,25°	558,98 ^a	0,003 848	107,82°
	3 "	0,0	20,17	879,91	0,002 513	7,92
Wasserstoff.	48 "	99,57	120,37	4) 52,62	0,015 874	108,12
	48 "	0,0	20,04	1) 98,10	0,012 372	7,66
Kohlensäure	4 "	100,26	120,37	658,19	0,003 361	108,10
	4 "	0,0	20,04	1142,62	0,001 945	7,81
Aethylen. .	10 "	100,14	120,36	588,80	0,003 730	108,17
	10 "	0,0	20,04	1059,30	0,002 098	7,81

III. Berechnung der Zahlen des Apparates III.

a. Für Luft und Wasserstoff. — Die Berechnung der Beobachtungsergebnisse ist ganz nach der von Winkelmann in seiner ersten Arbeit benutzten Weise erfolgt. Der besseren Uebersicht halber will ich die nöthigen Gleichungen hierher setzen.

Bezeichnen $v_{l,\tau}$ und $v_{w,\tau}$ die Abkühlungsconstanten für Luft und Wasserstoff bei der niederen Temperatur τ , so ist in diesen Grössen Leitung des Glases und Strahlung, sowie Leitung des Glasstieles enthalten. Der Antheil der Leitung sei für Luft l_τ , für Wasserstoff w_τ , der Antheil der Strahlung plus dem der Glasleitung s_τ . Dann hat man:

$$v_{l,\tau} = l_\tau + s_\tau, \quad v_{w,\tau} = w_\tau + s_\tau,$$

bei der höheren Temperatur T wird die Leitung grösser: sie sei $A.l_\tau$ und $A.w_\tau$, wobei also vorausgesetzt wird, dass Luft und Wasserstoff dieselbe Abhängigkeit der Wärmeleitung von der Temperatur besitzen. Dann ist:

1) Beob. bei 20, 18, 16, 14, 12, 10, 8.

3) Beob. bei 20, 18, 16, 14, 13, 12, 11, 9, 8.

4) Beob. bei 20, 17, 14, 11, 8.

$$v_{l,T} = A \cdot l_x + s_T, \quad v_{w,T} = A \cdot w_x + s_T.$$

Hieraus folgt das Verhältniss der Leitungsconstante für die Temperaturen τ und T :

$$(1) \quad A = \frac{v_{w,T} - v_{l,T}}{v_{w,\tau} - v_{l,\tau}}.$$

Die Abkühlungsgeschwindigkeiten ergeben sich aus der Formel:

$$(2) \quad v \log e = \log \left\{ \frac{z_0 - \vartheta}{\tau_1 - \vartheta} \right\} \cdot \frac{l}{t_1},$$

worin die Bezeichnung mit der in den Tabellen gewählten übereinstimmt.

So bekommt man für jedes beobachtete t_1 einen Werth von $v \log e$. Daraus wurde der Mittelwerth genommen, indem den Einzelwerthen ein um so grösseres Gewicht beigelegt wurde, je grösser t_1 war. Dieser Mittelwerth gehört zur Temperatur:¹⁾

$$\tau = \frac{r_0 + 2\vartheta}{4} + \frac{r_1 t_1 + r_2 t_2 + \dots + t_n r_n}{4(t_1 + t_2 + \dots + t_n)}.$$

Demnach gelten die Werthe des Apparates III für die Temperaturen:

	v_T	T	v_τ	τ
Luft	0,002 424	107,95	0,001 475	8,07
Wasserstoff . . .	0,008 618	107,74	0,006 546	7,85
Kohlensäure . . .	0,002 391	108,27	0,001 297	7,90
Aethylen	0,002 463	100,25	0,001 348	9,21

Um diese Werthe mit einander vergleichbar zu machen, sind sie zunächst auf eine gemeinsame Temperatur zu beziehen. Dafür wurde gewählt:

$$T = 108,0; \quad \tau = 8,0.$$

Die Reduction geschieht nach der Formel:

$$v_T + r = v_T + v_\tau \cdot h \cdot r,$$

wo sich h ergibt aus:

$$v_T = v_\tau [1 + h(T - \tau)].$$

Dann erhält man:

	v_T	T	v_T	τ
Luft	0,002 424	108,0	0,001 475	8,0
Wasserstoff . . .	0,008 623		0,006 549	
Kohlensäure . . .	0,002 298		0,001 298	
Aethylen	0,002 438		0,001 335	

1) Winkelmann, Wied. Ann. 19. p. 660. 1883.

Hieraus ergibt sich zunächst das Verhältniss der Leitungsconstante für Luft und Wasserstoff nach (1):

$$A_3' = 1.2217.$$

Dieses bedarf noch einer Correction: Es muss mit 1.0156 dividirt werden, da das Thermometer bei der höheren Temperatur weniger Quecksilber enthält.¹⁾ Dann kommt:

$$A_3 = 1.2039,$$

und hieraus ergibt sich der Temperaturcoëfficient für Luft und Wasserstoff:

$$\alpha_3 = 0.002072.$$

b. Kohlensäure. Berechnet man einen dem A entsprechenden Coëfficienten für Wasserstoff und Kohlensäure:

$$B = \frac{v_w, T - v_k, T}{v_w, T - v_k, T},$$

so erhält man das Verhältniss der Leitungsconstanten:

$$(3) \quad C = B + (A - B)m,$$

wo m , das Verhältniss der Leitung des Wasserstoffs zu der der Kohlensäure bei der niederen Temperatur, $m = 10.485$ ist. Bei der Berechnung von B musste noch auf eine Uhr-correction Rücksicht genommen werden. Die Beobachtungen des Apparates III für Luft und Wasserstoff einerseits, Kohlensäure und Aethylen andererseits sind nämlich mit verschiedenen Uhren ausgeführt worden. Bedürfen nun die Angaben der ersten Uhr der Multiplication mit einem Factor a , die der zweiten mit b , damit sie auf richtige Zeit reducirt werden, so genügt es, bei der Berechnung von B die Kohlensäurewerthe mit b/a zu multipliciren, um den Einfluss des verschiedenen Ganges der Uhren zu berücksichtigen.²⁾ Es war nach öfterer Vergleichung mit der Uhr der Sternwarte $b/a = 1.0117$. Also wird:

$$B_3' = 1.2028,$$

und nach Anbringung der Quecksilbercorrection:

1) Eine weitere Correction vergleiche später.

2) Diese Correction war bei den Apparaten I und V nicht anzubringen, da dieselben für alle Gase mit derselben Uhr beobachtet wurden. Dann fällt der Correctionsfactor heraus. (Das Haupterforderniss ist, dass die Uhr einen gleichmässigen Gang hat, eine Anforderung, der die benutzten Secundenzähler vollkommen genügten.

$$B^3 = 1.1844, \text{ also } C_3 = 1.3889,$$

woraus sich der Temperaturcoefficient der Kohlensäure:

$$\beta_3 = 0,004013 \text{ ergibt.}$$

c. Aethylen. Dieselbe Berechnung für Aethylen und Wasserstoff liefert, wenn man $m = 8.03$ setzt, die Werthe:

$$B_3' = 1.1832, B_3 = 1.1651, C_3 = 1.4766, \beta_3 = 0,004850.$$

IV. Berechnung der Werthe der übrigen Apparate.

Aus Tab. 2—5 ergeben sich nach einer mit der eben angegebenen vollkommen übereinstimmenden Rechnung folgende Zahlen, zu denen die des Apparates III hinzugefügt sind:

Temperaturcoefficienten für

		Luft- u. Wasserstoff	Kohlensäure	Aethylen
Apparat	I	0,002 133	0,003 517	0,004 649
"	II	0,002 095	0,003 508	0,004 797
"	III	0,002 072	0,004 013	0,004 850
"	IV	0,001 903	0,003 748	— ¹⁾
"	V	0,002 021	0,003 884	0,004 562

Die Werthe stimmen innerhalb der erreichbaren Genauigkeit miteinander überein. Also kann man sie gleichmässig zur Bestimmung des Mittels verwenden. Als Mittelwerthe für die Temperaturcoefficienten erhält man bei:

Luft und Wasserstoff . .	0,002 045,
Kohlensäure	0,003 732,
Aethylen	0,004 714.

V. Besprechung der Ergebnisse.

Die für Luft, Wasserstoff und Kohlensäure erhaltenen Coefficienten stimmen sehr nahe mit denen überein, die Winkelmann auf zwei von einander ganz verschiedenen Wegen gefunden hat. Die Zahl für Aethylen ist grösser, als die für Kohlensäure, wie zu erwarten war. Durch diese Uebereinstimmung dürfte die Frage über die Abhängigkeit der Wärmeleitung der Gase von der Temperatur zu einem gewissen Abschlusse gelangt sein, vorausgesetzt, dass die von verschiedenen Seiten gegen die angewandte Methode erhobenen Bedenken entkräftet werden.

1) Bei Apparat IV konnte der Coefficient des Aethylens nicht bestimmt werden, da der Apparat zersprang.

Es handelt sich dabei zuerst um die Zulässigkeit der bei der Berechnung gemachten Annahme, dass Luft und Wasserstoff sich in der Aenderung ihrer Wärmeleitungsfähigkeiten gleich verhalten. Diese Gleichheit wird von der Theorie für permanente Gase gefordert und ist von grossem Vorthail für die Untersuchung, da sie von den Constanten der Apparate vollkommen unabhängig macht. Neuere Untersuchungen lassen es zweifelhaft erscheinen, ob die Uebereinstimmung des Temperaturcoëfficienten von Luft und Wasserstoff in vollem Maasse zutrifft und deshalb hat Winkelmann seine früheren Versuche noch auf andere Weise berechnet.¹⁾

Bedeutet nämlich:

W den Wasserwerth der Thermometerkugel,

v die Abkühlungsconstante,

R den inneren Radius der Hülle,

r den äusseren Radius der Thermometerkugel,

σ die Strahlungsconstante für die Einheit der Fläche,

Zeit und Temperaturdifferenz,

so erhält man zur Bestimmung der Wärmeleitungsfähigkeit κ eines Gases:

$$(4) \quad W.v = \kappa \frac{4\pi R.r}{R-r} + 4\pi r^2 \sigma,$$

oder $(4\pi Rr/R-r) = P$ und $4\pi r^2 \sigma = a$ gesetzt:

$$W.v = \kappa.P + a.$$

Nimmt nun a für die Temperaturen τ und T die Werthe a_τ und $a_{\tau.\epsilon}$ an, ergibt sich ferner die Abkühlungsconstante der Luft $v_{l,\tau}$, resp. $v_{l,T}$ des Wasserstoffes $v_{w,\tau}$, resp. $v_{w,T}$, sind endlich W_τ und W_T die entsprechenden Wasserwerthe, so kann man nach obiger Gleichung vier Beziehungen für jeden Apparat aufstellen, und durch Combination zweier Apparate erhält man für das Verhältniss der Wärmeleitung der Luft bei den Temperaturen τ und T :

$$(4a) \quad \left\{ \frac{l_T}{l_\tau} = \frac{W_T.v_{l,T} - W'_T.v_{l,T'} \cdot \frac{a_\tau}{\sigma_\tau}}{W_\tau.v_{l,\tau} - W'_\tau.v_{l,\tau'} \cdot \frac{a_\tau}{\sigma_\tau}} \right.$$

1) Winkelmann, Wied. Ann. 1. p. 67. 1877.

wo die gestrichenen Zeichen sich auf den zweiten Apparat beziehen.

Das Verhältniss α_z/α'_z ergibt sich aus:

$$\frac{\alpha_z}{\alpha'_z} = \frac{W_z}{W'_z} \frac{v_{w,z} - v_{l,z} \cdot \frac{w_z}{l_z}}{v_{w,z}' - v_{l,z}' \cdot \frac{w_z}{l_z}}.$$

w_z/l_z ist darin gleich 6.33 zu setzen.

Wüllner,¹⁾ diese Art der Berechnung reproducirend, meint, dass sie erheblich sicherer wäre, als die früher benutzte, da die aus letzterer sich ergebenden Werthe wesentlich von der Differenz $A-B$ (s. o. Formel 3) abhängen, ein kleiner Fehler in der Bestimmung von A und B also schon eine grosse Abweichung in dem Verhältniss der Wärmeleitungsfähigkeiten ergeben müsste. Zudem bietet die eben beschriebene Weise der Berechnung den Vortheil, dass sie die Voraussetzung gleicher Temperaturcoefficienten für Luft und Wasserstoff überflüssig macht.

Es fragt sich daher, ob nicht auch unsere Versuche besser unter Beiseitelassung jener Voraussetzung auf die zweite Art zu berechnen seien.

Man sieht aus der angegebenen Formel (4_a), dass der Temperaturcoefficient wesentlich bestimmt wird durch die Wasserwerthe der Thermometerkugeln. Für die Sicherheit der Bestimmung des Coefficienten werden daher die Fehler maassgebend sein, die in die Wasserwerthe eingehen. Diese nun setzen sich zusammen aus dem Wasserwerth der Quecksilbermenge und dem der Glaskugel. Der erstere lässt sich ohne Zweifel mit aller Genauigkeit angeben, bei der Berechnung des letzteren dagegen werden sich Fehler nicht vermeiden lassen. Erstens nämlich sind die Thermometerkugeln von ihren Stielen durchaus nicht abgegrenzt, vielmehr ist der Uebergang von der Kugel zum Stiel ein continuirlicher. Daher ist es einigermaassen willkürlich, wo man das Ende des Stieles und den Anfang der Kugel annehmen will. Dies bringt aber eine Unsicherheit in die Bestimmung des Glasgewichtes. Ferner wird die specifische Wärme des Glases

1) Wüllner, Experimentalphysik, 4. Aufl. III. p. 347.

einen kleinen Fehler enthalten. In wie weit diese Ungenauigkeiten sich in dem Gesamtwasserwerth geltend machen, hängt ganz von dem Verhältniss der Quecksilbermenge zu der des Glases ab. Die Apparate Winkelmann's bei seiner ersten Untersuchung waren in dieser Beziehung sehr günstig, da sie sehr viel Quecksilber enthielten, nämlich 435,497 g, resp. 109,29 g. Das Gewicht des Glases dagegen war nur 9,815 g, resp. 2,295 g. Also ist das Verhältniss des Quecksilbers zum Glas rund 43:1. Nimmt man, ganz abgesehen von einem Fehler im Gewicht des Glases, in der specifischen Wärme des Glases eine Unsicherheit von 0,003 an, indem man 0,174 statt 0,177 setzt — eine Differenz, die ganz in den Grenzen der Möglichkeit liegt —, so vermindert dies den Wasserwerth um $\frac{1}{6}$ Proc. Aber schon durch diese Abweichung, auch bei nur einem Wasserwerthe erhält man für das Verhältniss der Abkühlungsconstante 1,2700 statt 1,2637, sodass der Temperaturcoefficient 0,002744 wird statt 0,002680. Noch bedeutend grösser wird die Unsicherheit der Berechnung für unseren Fall: Das Quecksilbergewicht für alle Apparate liegt nahe bei 5,5 g. Die Dimensionen der Thermometerkugeln lassen, die Dicke der Glaswand zu 0,5 mm angenommen — auf ein Glasgewicht von etwa 0,5 g schliessen. Demnach ist das Verhältniss von Quecksilber zu Glas 11:1. Dieselbe Differenz für die specifische Wärme des Glases, wie sie oben angenommen wurde, bringt jetzt schon eine Aenderung von über $\frac{1}{2}$ Proc. in dem Wasserwerthe. Man sieht, wie bedeutende Aenderungen man zu erwarten hat, und schon nach diesen Ueberlegungen ist klar, dass die Berechnung der Beobachtungen mit Hülfe der Wasserwerthe durchaus keine Vortheile vor der von uns angewandten Methode bietet.

Aber man muss noch weiter gehen: Jene Methode ist nicht nur nicht vortheilhafter, sondern überhaupt nicht zulässig, da sie eine Voraussetzung einschliesst, die nicht bewiesen und an sich sehr unwahrscheinlich ist. Die Grösse σ in Formel (4) fasst die Summe der Strahlung und Glasleitung durch den Stiel in einem Ausdruck zusammen. Ausführlicher müsste die Gleichung lauten:

$$(5) \quad W.v = \kappa \cdot \frac{4\pi Rr}{R-r} + 4\pi r^2 \sigma + f.g.$$

wenn g die Grösse der Glasleitung und f einen vom Apparat abhängigen Factor bezeichnet, oder, $4\pi r^2 = b$, $4\pi Rr/(R-r) = P$ gesetzt, bei der Temperatur τ :

$$W_{\tau} \cdot v_{\tau} = l_{\tau} \cdot P + b \cdot \sigma_{\tau} + f \cdot g_{\tau}.$$

In der höheren Temperatur T hat man, wenn ε und μ die Abhängigkeit der Strahlung, resp. Leitung von der Temperatur enthalten:

$$W_T \cdot v_{\tau} = l_T \cdot P + b \cdot \sigma_{\tau} \cdot \varepsilon + f \cdot g_{\tau} \cdot \mu,$$

und ebenso für den zweiten Apparat:

$$W'_{\tau} \cdot v'_{\tau} = l_{\tau} \cdot P' + b' \cdot \sigma_{\tau} + f' \cdot g_{\tau},$$

$$W'_T \cdot v'_T = l_T \cdot P' + b' \cdot \sigma_{\tau} \cdot \varepsilon + f' \cdot g_{\tau} \cdot \mu.$$

Hieraus folgt:

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} l_T &= \frac{W_T v_T (b' \cdot \sigma_{\tau} \cdot \varepsilon + f' \cdot g_{\tau} \cdot \mu) - W'_T v'_T (b \cdot \sigma_{\tau} \cdot \varepsilon + f \cdot g_{\tau} \cdot \mu)}{P (b' \cdot \sigma_{\tau} \cdot \varepsilon + f' \cdot g_{\tau} \cdot \mu) - P' (b \cdot \sigma_{\tau} \cdot \varepsilon + f \cdot g_{\tau} \cdot \mu)}, \\ l_{\tau} &= \frac{W_{\tau} v_{\tau} (b' \cdot \sigma_{\tau} + f' \cdot g_{\tau}) - W'_{\tau} v'_{\tau} (b \cdot \sigma_{\tau} + f \cdot g_{\tau})}{P (b' \cdot \sigma_{\tau} + f' \cdot g_{\tau}) - P' (b \cdot \sigma_{\tau} + f \cdot g_{\tau})}. \end{aligned} \right.$$

Setzt man darin $\varepsilon = \mu$, d. h. nimmt man für Strahlung und Glasleitung dieselbe Abhängigkeit von der Temperatur an, so ergibt sich das Verhältniss $l_T : l_{\tau}$ in der oben angegebenen Form (4_a). Es ist die Frage, ob diese Annahme erlaubt ist. Um dies beurtheilen zu können, handelt es sich zunächst darum, zu entscheiden, ob nicht etwa die Menge der durch den Stiel fortgeleiteten Wärme gegenüber der durch Strahlung abgegebenen zu vernachlässigen sei. Dies ist aber unbedingt zu verneinen. Die Strahlungsconstante pro Flächeneinheit ergibt sich zu:

$$\sigma_{\tau} = \frac{G \cdot c}{4\pi r} \cdot s_{\tau},$$

wenn G das Gewicht des Quecksilbers, c die spezifische Wärme desselben, r der Radius der Thermometerkugel und s_{τ} die Gesamtstrahlung ist. s_{τ} folgt aus:

$$s_{\tau} = v_{l,\tau} - \frac{v_{w,\tau} - v_{l,\tau}}{n - 1},$$

worin n das Verhältniss der Leitungen des Wasserstoffes und der Luft, also:

$$\frac{v_{\tau}}{l_{\tau}} = n = 6.33$$

bedeutet. Darnach folgt z. B. für unseren Apparat I, wo:

$$v_{w,\tau} = 0.006\,944, \quad v_{l,\tau} = 0.001\,679, \quad G = 5\,19\,g, \\ c = 0.0333, \quad r = 0.5\,cm$$

ist: $s_\tau = 0.03691, \quad \sigma_\tau = 0.038.$

Glas leitet nur ungefähr 38 mal besser als Luft. Den Durchmesser des Stieles nur zu $0.2\,cm^1$), die Leitungsfähigkeit der Luft zu 0.045 angenommen, ergibt sich die durch den Stiel transportirte Wärmemenge $= 0.0312$, also nahezu $\frac{1}{8}$ der gesammten Strahlung. Aehnlich bei den übrigen Apparaten. Die Glasleitung darf also keineswegs jener gegenüber unberücksichtigt bleiben. Weiter ist zu entscheiden, ob die Abhängigkeit der Strahlung und Glasleitung von der Temperatur dieselbe sei. Auch diese Frage ist zu verneinen. Es ist nachgewiesen, dass die Strahlung mit der Temperatur ganz bedeutend wächst.²⁾ Setzt man die Strahlung bei 0° für die Temperaturdifferenz 1° gleich 1, so ist dieselbe für die gleiche Temperaturdifferenz bei 100° gleich 2.57. Ein derartiges starkes Wachsen für die Glasleitung anzunehmen, ist gewiss nicht zutreffend. Da dieselbe also weder zu vernachlässigen ist, noch dieselbe Veränderung mit der Temperatur zeigt, wie die Strahlung, ϵ und μ also nicht gleich angenommen werden dürfen, so ergibt sich, dass das Verhältniss $l_T:l_t$ aus den oben angegebenen Formeln (6) überhaupt nicht bestimmbar ist. Die Berechnung der Versuche mit Hülfe der Wasserwerthe ist also nicht allein unsicherer, als die von uns angewandte, sondern überhaupt unzulässig, und deshalb ist auch die Berechnung unserer Versuche nach der von Winkelmann zuerst angewandten Methode (Formel 1 und 3) durchgeführt worden.

Man könnte nun meinen, dass der auf diese Weise gefundene Temperaturcoefficient von Luft und Wasserstoff $\alpha = 0.002\,045$ einen Werth darstellte, der zwischen dem Coefficienten der Luft und dem des Wasserstoffes läge. Es ist von Wichtigkeit, zu bemerken, dass dies nicht der Fall ist. Winkelmann machte darauf aufmerksam³⁾, dass, wenn Luft

1) Vgl. p. 698, Dicke des Stieles.

2) Winkelmann, Pogg. Ann. 159. p. 177. 1876.

3) Winkelmann, Wied. Ann. 1. p. 65. 1877.

und Wasserstoff nicht die gleiche Abhängigkeit der Wärmeleitungsfähigkeit von der Temperatur besitzen, beide Coëfficienten entweder über oder unter dem Werthe 0,002 045 liegen müssen, und zwar würde, wenn der Coëfficient der Luft grösser als der des Wasserstoffes ist, wie man vielleicht nach Analogie des Reibungscoefficienten annehmen darf, der Temperaturcoëfficient der Wärmeleitung bei beiden Gasen grösser sein als 0,002 045.

Ausser dem oben erwähnten Einwurf gegen die Berechnung der Beobachtungsergebnisse ist von Schleiermacher ein Bedenken gegen die Versuche an sich erhoben worden. Die Erörterung desselben geschieht am besten an der Hand einer Besprechung der Schleiermacher'schen Arbeit¹⁾, und da dieselbe auch sonst viele Berührungspunkte mit der unsrigen bietet, erlaube ich mir, hier etwas genauer auf dieselbe einzugehen.

Schleiermacher leitet seine Temperaturcoëfficienten aus den Leitungsfähigkeiten bei 0° und 100° ab. Er findet für die letzteren bei 0° für:

	α_0
Luft	0,0 562,
Wasserstoff	0,0 ₃ 41,
Kohlensäure	0,0 ₄ 327,

während die früheren Beobachter angeben:

	Winkelmann	Grätz
für Luft	0,0 ₄ 514	0,0 ₄ 4844,
Wasserstoff	0,0 ₃ 3256	0,0 ₃ 3086,
Kohlensäure	0,0 ₄ 305	0,0 ₄ 3125.

Die Schleiermacher'schen Zahlen sind also beträchtlich grösser, und dies um so mehr, je besser das Gas leitet.

Schleiermacher findet keinen Grund, weshalb seine Resultate bei den verschiedenen Gasen in so verschiedenem Maasse fehlerhaft geworden sein könnten. Dies bedarf aber jedenfalls einer genaueren Prüfung. Soll ein Apparat den richtigen Werth für die Leitungsfähigkeit ergeben, so ist erforderlich, dass der Einfluss der Strömungen vollkommen vermieden werde. Denn sind noch Strömungen vorhanden, so wird ein gewisser Betrag der abgegebenen Wärme auf die Rechnung der getragenen Wärme zu setzen sein, die

1) Schleiermacher, Wied. Ann. **34**. p. 623. 1888.

Leitungsfähigkeit also zu gross ausfallen. Diese Einwirkung der Strömungen wird dadurch beseitigt, dass man einen hinreichend niedrigen Druck wählt. Wie klein dieser Druck sein muss, das hängt ganz von der Beschaffenheit des Apparates ab. Im allgemeinen wird die Druckgrenze, von welcher ab die Strömungen ohne Einfluss auf das Resultat sind, um so tiefer liegen, je grösser der Abstand des erkaltenden Körpers von der Hülle ist und von diesem Drucke an müssen dann die Zahlen für die Leitungsfähigkeit constant bleiben. Dieses Constantwerden tritt bei dem Schleiermacher'schen Apparat I für Luft mit dem Druck $p = 91$ mm ein und dauert bis zum Druck $p = 10$ mm, während sich bei höheren Drucken grössere Werthe für die Leitungsfähigkeit ergaben. Apparat II liefert zwischen $p = 35$ mm und $p = 5$ mm constante Zahlen, und so folgt für die Leitungsfähigkeit der Luft bei 0° :

Apparat I $\alpha_0 = 0,0565$, Apparat II $\alpha_0 = 0,0559$.

So weit sind die Resultate Schleiermacher's vollkommen einwurfsfrei. Nun aber tritt *auch unterhalb der angegebenen Druckgrenzen bis zum Druck $p = 1$ mm eine weitere starke Verminderung der Leitungsfähigkeit ein*. Diese Erscheinung steht mit den Untersuchungen Kundt's und Warburg's einerseits, Winkelmann's andererseits in Widerspruch, wie aus folgender Gegenüberstellung klar hervorgeht. Es fanden:

	Abstand von Hülle u. Gefäss in cm	Druck- änderung in mm	Änderung der Abkühlungs- const. in Proc.
Kundt u. Warburg ¹⁾	App. I 2,51	v. 19,5 bis 0,5	1,07
	" II 2,64	" 9,8 " 1,3	0,29
Winkelmann ²⁾	" III 0,8	" 43,3 " 1,0	0,39
Schleiermacher ³⁾	" I 1,19	" 10 " 1,2	10,9
	" II 0,76	" 5 " 1,2	10,0

In den zuerst angeführten Zahlen liegt der Beweis, dass bis zu einem Druck von 1 mm herab die Wärmeleitung vom Druck

1) Kundt u. Warburg, Pogg. Ann. 156. p. 197. 1875.

2) Winkelmann, Pogg. Ann. 157. p. 497. 1876.

3) Schleiermacher, Wied. Ann. 34. p. 623. 1888.

unabhängig ist. Statt aber dieses Verhalten zu zeigen, fallen die Schleiermacher'schen Werthe für die Druckdifferenz von 10 auf 1,2 mm noch um 11 Proc.! Aehnlich bei Apparat II. Ein derartiges Herabsinken der Leitungsfähigkeit unter ihren normalen Werth, darf, wie Schleiermacher selbst angibt, erst eintreten, sobald die mittlere freie Weglänge der Molecüle mit den Dimensionen des Apparates vergleichbar wird. Und um das ausgesprochene Sinken der Werthe des Apparates I nach eingetretener Constanz erklärlich zu machen, nimmt Schleiermacher an, dass im vorliegenden Falle wirklich Weglänge der Molecüle und Dimensionen des Apparates vergleichbar geworden wären. Damit steht aber in Widerspruch, wenn bei Apparat II, der nur 0,76 cm lichte Weite hat, kleinere Drucke für die Bestimmung der Leitungsfähigkeit verwendet werden, als bei dem viel weiteren Apparat I mit einer lichten Weite von 1,20 cm. Letzterer liefert nahezu constante Werthe zwischen 91 und 10 mm Druck. Von da also wird die Wärmeleitung sich zu klein ergeben, da die Weglänge ein angebbarer Bruchtheil der Weite des Apparates wird. Dies müsste schon bei dem gleichen Drucke erst recht bei Apparat II eingetreten sein, da dessen Dimensionen geringer sind. Also dürfen bei diesem Apparate Drucke unter 10 mm nicht mehr als normale Werthe liefernd für die Bestimmung der Leitung herangezogen werden. Und doch geht Schleiermacher bei Apparat II bis zu 5 mm Druck herab. Indessen ist die Schleiermacher'sche Erklärung für das weitere beträchtliche Sinken der Wärmeleitungsfähigkeit nach Eintritt der Constanz überhaupt nicht zulässig. Es lassen sich also die Schleiermacher'schen Zahlen mit den früheren experimentellen Untersuchungen nicht in Uebereinstimmung bringen. Weil daher jene auffällige Erscheinung völlig unaufgeklärt bleibt, wird man zu der Vermuthung gedrängt, dass sich in derselben irgend eine nicht aufgedeckte Fehlerquelle bemerkbar mache. Infolge dessen erscheint es unsicher, ob gerade die von Schleiermacher zur Ableitung der Grösse α_0 benutzten Zahlen den richtigen Werth für die Leitungsfähigkeit ergeben werden, und so kann man den Schleiermacher'schen Werth für die Leitungsfähigkeit der Luft dem Winkel-

mann'schen gegenüber durchaus nicht als ausschlaggebend betrachten.

Bei der Untersuchung von Kohlensäure und Wasserstoff hat Schleiermacher im allgemeinen besser übereinstimmende Werthe erhalten. Jedoch kann bei Apparat II, Wasserstoff, von einer Constanz gar nicht die Rede sein. Denn die Aenderung des Druckes von 41 auf 40 mm, wie sie Schleiermacher benutzt, wird an sich schon keine verschiedenen Werthe liefern können, darf also für das wirkliche Constantbleiben der Leitungsfähigkeit gar nicht als entscheidend angesehen werden.

Man sieht hieraus, dass die Schleiermacher'schen Werthe nicht einwurfsfrei sind. Schleiermacher glaubt nun aus dem Umstande, dass die Abweichungen seiner Resultate von denen der früheren Beobachter um so beträchtlicher sind, je besser das Gas leitet, auf eine den früheren Untersuchungen gemeinschaftliche Fehlerquelle schliessen zu müssen, und meint, dass eine solche darin enthalten sein könne, dass die Angabe des Thermometers zurückbleibt hinter der Temperatur der Gefäßsoberfläche. Infolge dessen würde die Abkühlungsgeschwindigkeit zu klein gefunden, weshalb die grösseren, von ihm angegebenen Zahlen für die Leitungsfähigkeit die wahrscheinlicheren seien.

Dass ein derartiger Einfluss vorhanden sein muss, muss zugegeben werden. Wie stark dies Nachbleiben der Temperatur ist, ist schwer anzugeben, und daher könnte es scheinen, dass die Beobachtung nach unserer Methode in allen Fällen einen Fehler enthalten müsse, über dessen Grösse sich nichts Bestimmtes sagen liesse. Das braucht aber durchaus nicht immer der Fall zu sein. Wenn die Temperatur des Thermometers auch wirklich hinter der der Quecksilbermasse an der Oberfläche zurückbleibt, so ist es durchaus nicht selbstverständlich, dass dadurch die Grösse $v \log e$ falsch bestimmt werden müsste. Der Verlauf der Beobachtung ist ja folgender: Man beobachtet den Durchgang des Quecksilberfadens durch den Theilstrich 20 zur Zeit 0, durch den Theilstrich 19 zur Zeit t_1 u. s. w. Zu diesen Zeiten gehören aber, wenn die Angabe des Thermometers nachhinkt, nicht die Tem-

peraturen 20, 19 u. s. f., sondern etwas tiefere, sodass man sich folgendes Schema bilden kann.

Mittlere Temperatur der Quecksilbermasse ¹⁾	Durchgangszeit	Wirkliche Temperatur der Glasoberfläche des Thermometers
20	0	20 - δ_0
19	t_1	19 - δ_1
18	t_2	18 - δ_2
⋮	⋮	⋮

Soll nun der Fehler in der Temperaturangabe ohne Einfluss sein, so müssen die Gleichungen stattfinden:

$$v \log e = \log \left(\frac{20}{19} \right) \cdot \frac{1}{t_1} = \log \left(\frac{20 - \delta_0}{19 - \delta_1} \right) \frac{1}{t_1},$$

$$\log \left(\frac{20}{18} \right) \cdot \frac{1}{t_2} = \log \left(\frac{20 - \delta_0}{18 - \delta_2} \right) \frac{1}{t_2} \text{ u. s. w.}$$

oder es muss sein:

$$(a) \quad \frac{20}{19} = \frac{20 - \delta_0}{19 - \delta_1} \text{ u. s. w.}$$

Es ist leicht zu übersehen, dass die Grösse der Temperaturabweichung von dem Temperaturüberschuss des Thermometers über die Hülle abhängig sein wird. Also können wir setzen:

$$\delta_0 = 20 \cdot \alpha_0, \quad \delta_1 = 19 \cdot \alpha_1.$$

Dadurch kommt aus (a):

$$1 = \frac{1 - \alpha_0}{1 - \alpha_1}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad ., \quad \alpha_0 = \alpha_1 = \alpha_2 = \dots$$

Ist also das „Nachhinken“ des Quecksilberfadens proportional der Differenz der Temperaturen von Hülle und Thermometer, so hat es überhaupt keinen Einfluss auf die Abkühlungsconstante. Diese Voraussetzung der Proportionalität wird nun in Wirklichkeit nahe zutreffen. Man wird die Abweichungen der richtigen von der beobachteten Temperatur also darstellen können durch:

$\delta_0 + 20 \cdot \alpha, \quad \delta_1 = 19(\alpha + \beta_1), \quad \delta_2 = 18(\alpha + \beta_2) \dots\dots,$
und hierin werden die Grössen $\beta_1, \gamma_1 \dots$ nur einen geringen Werth haben. Daher kann der Einfluss des Nachhinkens der Temperatur überhaupt nur klein sein.

1) Welche abgelesen wird.

Um aber jedes Bedenken in dieser Richtung zu beseitigen, wurde auf die eben erörterte Frage auch noch experimentell eingegangen. Wenn das Zurückbleiben der Temperaturangabe hinter der wahren Temperatur wirklich einen bemerkbaren Einfluss auf die Abkühlungsconstante auszuüben vermag, so müsste sich nach unserer Methode der Temperaturcoefficient von Luft und Wasserstoff erheblich anders ergeben, wenn man einen Apparat benutzt, der eine möglichst grosse Abkühlungsgeschwindigkeit zeigt. Um eine solche herbeizuführen, wurde Apparat V eigens construiert. Derselbe hat einen Abstand der Hülle vom Gefäss von nur 0,25 cm, muss also eine sehr grosse Zahl für $v \log e$ liefern. Gerade für diesen müsste man daher einen erheblich abweichenden Werth für den Temperaturcoefficienten bekommen. In Wirklichkeit ergeben sich Werthe, die vollkommen mit denen der übrigen Apparate übereinstimmen. Dies geht aus der folgenden Gegenüberstellung der Zahlen des Apparates III und V zur Genüge hervor. Die beiden Werthe für die Abkühlungsgeschwindigkeiten von Wasserstoff in der hohen Umgebungstemperatur waren 0,015 874 und 0,008 623, Zahlen, die sich nahe wie 2:1 verhalten.¹⁾ Ebenso hat man für Luft 0,003 848 und 0,002 424. Die Verschiedenheiten in den Abkühlungsconstanten sind also gewiss gross genug, um eine Aenderung des Temperaturcoefficienten herbeizuführen, wenn dieser Factor überhaupt ins Spiel kommen kann. Trotzdem stimmen die durch Apparat III und V erhaltenen Coefficienten fast vollkommen überein und auch gegen die übrigen Apparate zeigen sich nur geringe Differenzen. Daraus ist zu ersehen, dass in dem Zurückbleiben der Temperaturangabe hinter der Temperatur der Gefässoberfläche eine ins Gewicht fallende Fehlerquelle nicht liegen kann: Der Schleiermacher'sche Einwurf ist also hinfällig; wenn er auch principiell als richtig anerkannt werden muss, so hat er doch factisch keine Bedeutung.

Ich komme nun auf die Schleiermacher'schen Temperaturcoefficienten zu sprechen. Dieselben werden abge-

1) Vgl. Winkelmann, Wied. Ann. 19. p. 666. 1888, wo Apparate verwendet wurden, deren Abkühlungsgeschwindigkeiten sogar im Verhältniss von 7:1 standen.

leitet aus den Leitungsfähigkeiten bei 0° und 100°, und zwar unter Benutzung von Gas verschiedenenen Druckes, nämlich für:

	Luft	Wasserstoff	Kohlensäure
bei App. I von 11 bis 1,2 mm,	von 181 bis 8,5 mm,	von 5 bis 2,6 mm	
" " II " 10 " 2,5 "	" 215 " 6,8 "	" 5 " 2,5 "	

Die Zahlen für die Leitungsfähigkeiten zeigen, wie wir früher schon sahen, eine starke Abnahme mit dem Drucke. Diese Abnahme ist nur bei Kohlensäure nicht bemerkbar. Bei Luft und Wasserstoff beträgt sie für die obigen Druckgrenzen 12—15 Proc. Man sollte nun vermuthen, dass infolge dessen auch die Temperaturcoefficienten sich ändern würden. Das tritt aber nur bei Apparat II, Wasserstoff, wirklich ein, während sie sonst, vor allem bei Luft, constant bleiben. Dies ist eine äusserst auffallende Thatsache. Schleiermacher gibt dies auch selbst zu, indem er sagt, dass man erwarten sollte, die Temperaturcoefficienten der Wärmeleitung würden abnehmen, sobald diese selbst mit abnehmender Gasdichte kleiner würde. Er lässt es einerseits unentschieden, ob diese Abnahme für die von ihm benutzten Drucke schon eintreten müsse: Dies steht aber in Widerspruch mit dem ausgesprochenen Sinken der Wärmeleitung der Luft nach eingetretener Constanz. Denn will Schleiermacher seine Zahl für die Leitungsfähigkeit aufrecht erhalten, so muss er die durch Apparat I und II unterhalb der Drucke 10, resp. 5 mm erhaltenen Werthe als unternormal ansehen. Sind diese aber kleiner als der eigentliche Werth, so lässt sich gar nicht sagen, ob die aus ihnen abgeleiteten Coefficienten den wahren entsprechen. Andererseits vermuthet er, dass die zu erwartende Abnahme durch Beobachtungsfehler verdeckt sein könne. Dies reicht aber nicht aus, eine so deutlich ausgeprägte Erscheinung befriedigend zu erklären, und daher weisen die Zahlen für die Temperaturcoefficienten, ebenso wie wir es oben bei den Leitungsfähigkeiten fanden, darauf hin, dass in der Beobachtungsmethode irgend ein Fehler enthalten sei. Worin dieser bestehen könne, dafür ist aus der Arbeit kein Fingerzeig zu gewinnen. Jedenfalls kann aber, so lange das eigenthümliche Verhalten der Temperaturcoefficienten nicht genügend aufgeklärt ist — ein Verhalten, wel-

ches mit den Werthen für die Wärmeleitungsfähigkeiten nicht vereinbar ist, eben diesen Schleiermacher'schen Coëfficienten den unserigen gegenüber eine ausschlaggebende Bedeutung nicht beigelegt werden.

Danach dürfen wir als Hauptergebnisse unserer Untersuchung folgende Sätze aufstellen:

1) Als Temperaturcoëfficienten der Wärmeleitungsfähigkeit für die drei schon früher untersuchten Gase Luft, Wasserstoff und Kohlensäure wurde in naher Uebereinstimmung mit Winkelmann gefunden für:

Luft und Wasserstoff . . . 0,002 045,

Kohlensäure 0,003 732,

2) Für Athylen ergab sich . . . 0,004 714.

3) Diese Coëfficienten sind daraufhin schon corrigirt, dass das Thermometergefäß bei der niederen Temperatur mehr Quecksilber enthält, als bei der höheren. Nun ist aber nach den nahe übereinstimmenden Untersuchungen von Winkelmann, Naccari und Milthaler unzweifelhaft, dass die spezifische Wärme des Quecksilbers mit wachsender Temperatur abnimmt, während wir sie als constant angesehen haben. Und zwar ist, wenn c_0 und c_{100} die spezifische Wärme des Quecksilbers bei 0° , resp. 100° bedeuten, nach:

	c_0	c_{100}	$\frac{c_{100}}{c_0}$
Winkelmann ¹⁾	0,03336	0,03267	0,9793
Naccari ²⁾	0,03337	0,03284	0,9841
Milthaler ³⁾	0,033 226	0,032 146	0,9664
			Mittel 0,9766

Dazu kommt noch, dass auch die spezifische Wärme des Glases mit der Temperatur veränderlich ist, und zwar zunimmt. Nach p. 708 ist das Verhältniss von Quecksilber zu Glas bei allen Apparaten nahe 11:1. Also ist der Wasserwerth der Thermometerkugel:

$$\text{bei } 0^\circ \quad \frac{11 \cdot 0,0333 + 0,177}{12},$$

$$\text{bei } 100^\circ \quad \frac{11 \cdot 0,0333 \cdot 0,9766 + 0,183}{12},$$

1) Winkelmann, Pogg. Ann. 159. p. 163. 1876.

2) Naccari, Beibl. 12. p. 847. 1888.

3) Milthaler, Wied. Ann. 36. p. 910. 1889.

da die specifische Wärme des Quecksilbers abnimmt, die des Glases aber von 0.177 auf 0.183 steigt. Der Quotient der beiden Wasserwerthe ist 1.0042, und damit sind die Coëfficienten zu dividiren, um auf ihren richtigen Werth gebracht zu werden.

Berücksichtigt man die infolge dessen nöthige Correction, so erhalten die oben angegebenen Coëfficienten folgende Werthe:

für Luft und Wasserstoff. . .	0,00199,
„ Kohlensäure	0,00367,
„ Aethylen	0,00443.

4) Trotzdem für die Berechnung der Coëfficienten von der Voraussetzung ausgegangen wurde, dass Luft und Wasserstoff gleiche Veränderung der Wärmeleitung mit der Temperatur zeigen, so kann darin eine wesentliche, durch andere Berechnungsmethoden zu vermeidende Unsicherheit nicht begründet sein.

5) Gegen die von Schleiermacher angegebenen beträchtlich grösseren Temperaturcoëfficienten ist zu erinnern, dass die ihnen zu Grunde liegenden Zahlen für die Wärmeleitungsfähigkeiten nicht einwurfsfrei sind und mit den aus ihnen abgeleiteten Coëfficienten in Widerspruch stehen, daher denn auch diese letzteren volles Vertrauen nicht verdienen können.

Jena, im Februar 1889.

XIII. *Erwiderung auf Hrn. Röntgen's*
„Beschreibung des Apparates, mit welchem die
Versuche über die electrodynamische Wirkung
bewegter Dielectrica ausgeführt wurden“;
von F. Himstedt.

Am Schlusse jenes Aufsatzes¹⁾ schreibt Hr. Röntgen: „Das 12. Heft des Jahrgangs 1889 von Wied. Ann. enthält eine Abhandlung meines Amtsnachfolgers in Giessen, des Hrn. Himstedt, „Ueber die electromagnetische Wirkung der electrischen Convection“, in welcher der Verfasser seine Versuche über den Rowlandeffect mit zwei verschiedenen Apparaten, einem Apparate mit horizontaler und einem mit verticaler Scheibe bespricht. Da Hr. Himstedt nur den zweiten Apparat genauer beschreibt und an keiner Stelle seiner Arbeit erwähnt, dass er mit meinem, von ihm vorgefundenen Apparate gearbeitet hat, so kann ich, streng genommen, nur vermuthen, dass sein Apparat und der meinige identisch sind. Im Fall sich diese Vermuthung bestätigen würde, so würden die Versuche des Hrn. Himstedt zeigen, dass mein Apparat nach einigen entsprechenden kleinen Veränderungen sich zur Wiederholung der Rowland'schen Versuche eignet.“

Es hat mich überrascht, dass Hr. Röntgen, nach obigen Zeilen zu urtheilen, noch im Zweifel darüber gewesen zu sein scheint, ob mit seinem Apparate der Rowlandeffect beobachtet werden kann oder nicht, denn ich erinnere mich auf das Bestimmteste, dass, als Hr. Röntgen im October v. J. mich in dem hiesigen physikalischen Institute besuchte, ich ihm auf eine diesbezügliche Frage geantwortet habe, ich hätte mit seinem Apparate gleich bei dem ersten Versuche in ganz unzweideutiger Art und Weise den Rowlandeffect constatiren können. Vielleicht hat aber gerade diese Erklärung Hrn. Röntgen zu der Annahme verleitet, dass ich auch die im ersten

1) W. C. Röntgen, Wied. Ann. 40. p. 93. 1890.

Theile meiner Arbeit beschriebenen messenden Versuche mit seinem Apparate ausgeführt hätte und ich halte es deshalb für geboten, den von mir benutzten Apparat und die Art und Weise, wie derselbe entstanden ist, ausführlicher zu beschreiben.

Als ich die Arbeit anfang, nahm ich den Röntgen'schen Apparat so, wie ich ihn vorfand und ersetzte nur den Condensator durch einen für meine Zwecke passenden. Die Ladung der rotirenden Scheibe erfolgte nach Rowland's Vorgang mittelst einer genäherten Spitze und diese stand, um das Ladungspotential zu messen, mit dem von Hrn. Röntgen beschriebenen Electroscope ¹⁾ in Verbindung. Ueber den ersten Versuch finde ich in meinem Beobachtungsjournal:

10. April 1889.

Ruhelage der Magnete ohne Drehen: 501. Mit Drehen der ungeladenen Scheibe (aus Hartgummi mit Stanniolbelegung): schwankt zwischen 685 und 688.

Scheibe geladen, beim Commutiren:

685 693 688 694,5 683 690 686.

Diese Scalentheile geben die nach jedesmaligem Commutiren beobachtete Einstellung. Es sind also durch Commutiren die folgenden Ausschläge erhalten:

6,5 5,7 9,0 9,2 5,5.

Ruhelage nach dem Versuch 506,7.

Die nächsten Versuche, die sich von dem eben erwähnten durch die Grösse der Ladung, die Rotationsgeschwindigkeit und den Abstand des Magnets von der rotirenden Scheibe unterscheiden, im übrigen aber mit demselben Apparate angestellt, ergaben durchaus ähnliche Resultate, z. B.:

15. April 1889.

Ruhelage ohne Drehung: 542.

Mit Drehung ohne Ladung: schwankt zwischen 778 und 785.

Beim Commutiren der Ladung:

767 800 770 798 775 798 771, also die Ablenkungen:
31,5 29,0 25,5 23,0 25,0.

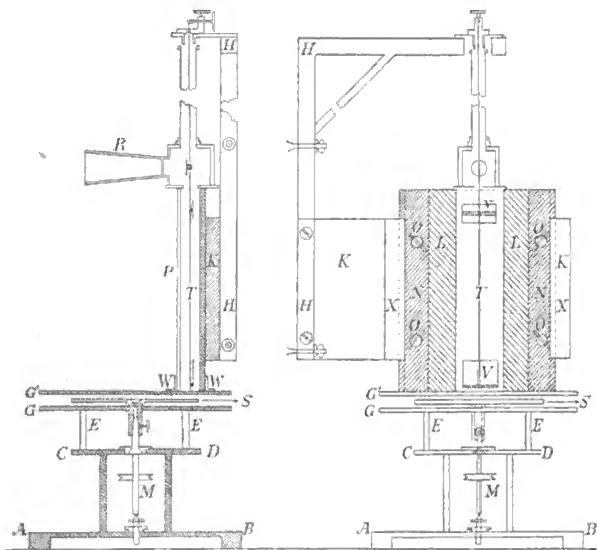
1) W. C. Röntgen, Wied Ann. 40. p. 105. 1890.

Wie man sieht, schwanken die erhaltenen Werthe um mehr als 20, ja 30 Proc. Während der Beobachtung selbst kam es vor, dass die Magnetnadel einmal kurze Zeit eine feste Ruhelage einnahm und dann wieder, dass sie unausgesetzt um 5 bis 6 Scalentheile hin- und herpendelte, sodass nur eine schätzungsweise Ablesung möglich war. Ohne auf die Einzelheiten näher einzugehen, will ich erwähnen, dass diese Unregelmässigkeiten sich zurückführen liessen 1) auf die Hartgummitheile an dem Rotationsapparate, 2) auf die für diese Zwecke ungenügende Empfindlichkeit des Röntgen'schen Electroskops, welches Schwankungen im Potential noch nicht anzeigte, die sich an den Magnetnadeln schon erkennen liessen, 3) auf die Ladung der Scheibe mittelst Spitze und endlich 4) auf nicht genügende Dämpfung der Magnete. Nachdem die Punkte 1 bis 3 schon Berücksichtigung gefunden hatten, zeigten sich immer noch durchaus unregelmässige Schwankungen und dass diese mit dem Rowlandeffect nichts zu thun hatten, konnte leicht in der Weise nachgewiesen werden, dass man auf die Magnete den Strom einer in die Nähe gestellten Galvanometerrolle wirken liess. Geschah dieses während der Rotationsapparat still stand, so erhielt man bis auf 0,2 Scalentheile constante Werthe, wurde dann die Scheibe gedreht, dabei aber zur Erde abgeleitet, sodass sie sicher ohne Ladung war, so zeigten sich wieder jene Unregelmässigkeiten und ich glaube diese mir so erklären zu sollen, dass die ausserordentlich starken Erschütterungen¹⁾ und Luftströmungen trotz der getrennten Aufstellung auf das Magnetometer einwirkten und die schwach gedämpften Nadeln in steter Bewegung erhielten. Es ist ja hinlänglich bekannt, wie schwierig es ist, regelmässige Ablesungen zu erhalten bei einem so leichten Magnetsystem mit minimaler Directionskraft, das sich in einem grossen Luftraume befindet. Die Kupferhülse bei dem Apparate des Hrn. Röntgen hat aber 6,5 cm Durchmesser bei 25 cm Höhe und dabei ist das Blech auf der unteren Seite unmittelbar unter dem Magnet so dünn und federnd, dass ein leichter

1) Wenn die Umdrehungszahl des Apparates nahe mit dem Eigentone des Gebäudes zusammenfiel, so konnte man an einem ca. 14 m entfernt aufgestellten Quecksilberhorizonte noch die Erschütterungen erkennen.

Druck mit dem Finger genügt, es hin und her schnellen zu lassen. Für diese Erklärung spricht, dass die Unregelmässigkeiten fast vollkommen fortfielen, als bei dem jetzt zu beschreibenden Apparate für kräftige Dämpfung und feste Verbindung aller einzelnen Theile Sorge getragen wurde. Dass auch hier noch kleine Schwankungen um 1 bis 2 Scalentheile vorkommen, liegt wohl auch daran, dass der Luft-raum noch immer eine Höhe von 25 cm haben musste. Möglich wäre es, dass hierbei die von Hrn. Röntgen erwähnten Thermoströme¹⁾ eine Rolle spielten, doch habe ich besondere Versuche hierüber nicht angestellt.

In beistehenden Figuren habe ich eine Skizze meines Apparates von Hrn. Mechaniker Schmidt in Giessen, der den Apparat damals ausgeführt hat, wiedergegeben.



Die Figuren stellen zwei Verticalschnitte in zwei zu einander senkrechten Ebenen dar. ABCD ist der Messing-

1) W. C. Röntgen, Wied. Ann. 40. p. 102. 1890.

bock mit Rotationsaxe *M*, auf welcher die Glasscheibe *S* sich befindet, welche matt geschliffen und am Rande auf 3 cm Breite unten und oben mit Graphit eingerieben ist. Auf dem Messingbock ruht auf Siegellackstangen *E* die Glasplatte *G*, welche auf ihrer unteren Seite mit Stanniol belegt ist, doch so, dass dieses weder bis dicht an den Rand, noch bis an den Ausschnitt für die Axe reichte. Der Galgen *H*, an in die Wand eingegypsten starken Messingschrauben befestigt, trägt das $2\frac{1}{2}$ cm starke Brett *K*, auf welches die abgeschrägten Leisten *X* so aufgeleimt sind, dass sie dem Brette *L* mit den aufgeleimten Leisten *N* Führung geben. Das Brett *L* kann durch die Schrauben *O* in jeder gewünschten Höhe festgestellt werden. Auf die Leisten *N* ist die Glasplatte *P* aufgekittet, sodass ein 25 cm hoher, 6 cm breiter, knapp 1 cm tiefer Raum *T* entsteht, welcher nach unten durch die mit Hülfe der Winkel *W* aufgekittete Glasscheibe *G'* geschlossen ist und zur Aufnahme des astatischen Nadelpaares bestimmt ist. Dasselbe besteht aus zwei 5,6 cm langen Nadeln, welche mit Schellack jede auf ein sehr dünnes Glimmerblättchen *V* von passender Grösse gekittet sind. Die Glimmerblättchen sind ebenso befestigt an einem dünnen Glasfaden. Die Aufhängung und Einrichtung für Spiegelablesung ist die bekannte. Alle Holztheile sind mit Stanniol beklebt und zur Erde abgeleitet, ebenso die Belegungen der Scheiben *G* und *G'*.

Wie bei dem zweiten Apparate, habe ich auch hier sehr vollkommen astatische Nadeln benutzt und die Schwingungsdauer durch einen Richtmagneten regulirt. Die Dämpfung konnte durch Abänderung der Grösse der Glimmerblättchen stets leicht so hergestellt werden, dass sie nahe aperiodisch war. Nachdem die Magnete eingestellt waren, wurde über die Glasplatte *P* Stanniol geklemmt, so dass die Magnete von allen Seiten von zur Erde abgeleiteten Stanniolbelegungen umgeben waren. Das Electrometer war das a. a. O. erwähnte, Edelmann'scher Construction mit Cylinderquadranten und regulirbarer bifilarer Aufhängung. Die Ladung der rotirenden Scheibe, resp. ihre Verbindung mit dem Electrometer erfolgte durch zwei Schleifcontacte. Zu dem Ende war auf dem Rande der Scheibe ein winziges kleines Metallknöpfchen

festgekittet und durch Ueberziehen mit Russ mit der Russbelegung der Glasscheibe in Verbindung gesetzt. Bei jeder Umdrehung wurde das Knöpfchen von jedem Schleifcontacte einmal berührt. Den einfachen Commutator zu beschreiben, hat keinen Zweck, da Hr. Röntgen denselben zufällig hier in Verbindung mit dem zweiten von mir benutzten Apparate gesehen hat und sich erinnern wird, dass es nicht der von ihm benutzte gewesen ist.

Eine Vergleichung meines Apparates mit dem des Hrn. Röntgen lässt unmittelbar erkennen, dass ich von ihm weiter nichts benutzt habe, als den Messingbock *ABCD* mit Axenlagerung und das Spiegelgehäuse mit dem conischen Ansatzrohr *R*. Der Messingbock mit Axenlagerung zeigt genau die gleiche Einrichtung, wie sie an jeder Schwungmaschine, jeder Drehbank und an vielen anderen Apparaten gebräuchlich ist. Das conische Messingrohr ist meines Wissens zuerst von W. Thomson, später von Rowland bei seinen Versuchen und seither des öfteren bei Electrometern verwendet worden.

Ich kann mir deshalb die Eingangs angeführten Zeilen des Hrn. Röntgen, wie ich schon erwähnte, nur dadurch erklären, dass er aus meinen mündlichen Aeusserungen irrtümlicher Weise den Schluss gezogen hat, ich hätte die Versuche mit seinem Apparate ausgeführt, und ich möchte deshalb, weil man mir vorwerfen könnte, ich sei an diesem Missverständnisse Schuld, noch zum Schlusse die Gründe anführen, welche mich derzeit veranlasst haben, den Apparat nicht zu beschreiben. Erstens, ich habe meinen Apparat nur für eine Reproduction des von Hrn. Rowland benutzten gehalten und dem entsprechend nirgend hinsichtlich der Construction desselben das geringste Verdienst für mich in Anspruch genommen, vielmehr nur ganz kurz über die Resultate dieser ersten Versuche berichtet und dabei stets mich auf Hrn. Rowland bezogen. Als Beleg können wohl die folgenden Stellen in meiner Arbeit dienen: p. 562: „Als ich meine Arbeit damit beginnen wollte, die Rowland'schen Versuche genau in ihrer Anordnung zu wiederholen . . .“ p. 563: „Bei der Wiederholung der Rowland'schen Versuche . . .“ p. 563: „Die ersten Versuche wurden genau in

der von Hrn. Rowland angegebenen Art und Weise an-
gestellt.“ p. 564: „... dass man mit Berücksichtigung der
beiden Punkte auch mit dem Rowland'schen Apparate
die fragliche Proportionalität nachweisen kann.“

Zweitens. Wenn ich den Apparat ausführlich beschrie-
ben hätte, so hätte ich auch auf den Röntgen'schen Appa-
rat näher eingehen müssen, und dies hätte den Anschein
haben können, als beabsichtigte ich eine Kritik an einem
Apparate auszuüben, den ich hier in der Sammlung vorge-
funden hatte.

Wenn ich hätte annehmen können, dass die Nichterwäh-
nung von Röntgen's Apparat so hätte missverstanden werden
können, so würde ich unbedingt den Apparat erwähnt haben,
so wie ich ja Hrn. Röntgen selbst, und zwar vor dem Druck
meiner Arbeit, mitgetheilt habe, dass ich die allerersten Ver-
suche mit seinem Apparate angestellt habe, und zwar gleich
mit dem Erfolge, den Rowlandeffect nachweisen zu können.

Giessen, Juni 1890.

**XIV. Zur Funkenentladung des Inductatoriums;
Entgegnung auf die Bemerkungen
des Hrn. von Oettingen¹⁾;
von Adolf Heydweiller.**

Hr. v. Oettingen beschwert sich, dass ich in meiner vorjährigen Arbeit über Funkenentladungen des Inductatoriums²⁾ seine diesbezüglichen Messungen nicht erwähnt habe. Die Arbeiten des Hrn. v. Oettingen über Funkenentladungen behandeln vorzugsweise Leydener Flaschen, die ich einer besonderen Betrachtung vorbehalten hatte. Seither hatte ich Veranlassung, mich eingehend mit denselben zu beschäftigen und werde demnächst auf sie zurückkommen. Dass Hr. v. Oettingen gelegentlich auch einige galvanometrische Messungen am Inductorium ohne Anwendung von Condensatoren vorgenommen, war mir leider entgangen; ich bedaure das, bezweifle aber, dass eine frühere Kenntniss dieser Messungen von Einfluss auf meine Arbeit gewesen wäre; denn Hr. v. Oettingen hat die Aufgabe, welche ich mir hauptsächlich gestellt, nicht berührt, die Aufgabe nämlich, eine Beziehung zwischen den entladenen Electricitätsmengen und den wirkenden electromotorischen Kräften zu finden, die über das Verhalten von Funkenstrecken beim Electricitätsdurchgang Aufschluss gäbe in ähnlicher Weise, wie das Verhalten von Leitungswiderständen durch das Ohm'sche Gesetz festgestellt ist. Zu diesem Zwecke habe ich die in Fig. 5 der genannten Arbeit graphisch dargestellten Reihen beobachtet. Hr. v. Oettingen dagegen hat aus jeder Reihe je einen auf

1) A. J. v. Oettingen, Wied. Ann. **40**, p. 74. 1890.

2) Heydweiller, Wied. Ann. **38**, p. 534. 1889. In dieser Abhandlung sind zwei Druckfehler zu berichtigen: p. 535, Zeile 9 v. u. ist zu lesen: 5 000 000 cm statt 500 000 cm und p. 552, Zeile 13 v. o. $b = B \cdot w_0$ statt $c = B \cdot w_0$.

derselben Ordinate liegenden Werth bestimmt und ist dann allerdings zu grösseren Funkenstrecken fortgeschritten; eine primäre Stromstärke entsprach etwa der grössten von mir angewandten, wie ich mangels anderer Angaben aus dem Verhältniss der gemessenen Electricitätsmengen bei den Funkenstrecken 0 und 0,05 cm schliesse, da sein Inductorium von nahe gleicher Grösse, wie das meinige war. Um für die grossen Funkenstrecken (bis zu 3,4 cm) Reihen, wie die von mir bestimmten zu erhalten, hätte ich zu wesentlich grösseren primären Stromstärken übergehen müssen, und diesen wollte ich meine neu hergestellten Galvanometerrollen, die noch zu vielen Messungen dienen sollten, nicht aussetzen, nachdem die älteren Rollen der Wiedemann'schen Bussole trotz der dicken Guttaperchaisolirung sich für dieselben als unzuverlässig erwiesen hatten, zumal ich von einer weiteren Ausdehnung der Versuche keine wesentlich neuen Ergebnisse erwarte.

Ob Hrn. v. Oettingen's Galvanometer für so hohe Spannungen noch ausreichend gewesen wäre, ist aus seinen Arbeiten nicht ersichtlich; da auch seine Empfindlichkeit erheblich geringer, als die des meinigen war, so bedürfte es wohl noch eines genaueren Nachweises der von Hrn. v. Oettingen behaupteten grösseren Leistungsfähigkeit seiner Messvorrichtung.

Auch die übrigen Ausstellungen, die Hr. v. Oettingen an meiner Arbeit zu machen hat, sind durchweg nicht zutreffend. Nur das will ich gerne zugeben, dass in meinem Satze, „dass bei Apparaten von so grossen Dimensionen etc. die Bedingungen zur Entstehung von Schwingungen nicht günstig sind,“ (p. 541) an Stelle von „Schwingungen“ schwingende Entladungen stehen sollte, denn das war in der That meine Meinung.

Bei der Herstellung der schematischen Fig. 6 war ich von der Anschauung ausgegangen, dass die starken Potentialänderungen in dem leitenden Theile des secundären Kreises, welche das schnelle Anwachsen der Stromintensität bedingen, das Eintreten der Entladung begünstigen, und dass dieser Einfluss vielleicht die Herabsetzung der Entladungsintensität durch die Luftverdünnung in der Funkenstrecke übersteige;

indessen mag ich mich hierin irren. Genügende Anhaltspunkte zur Beurtheilung dieser Frage sind meines Wissens noch nicht vorhanden und auch in den Arbeiten des Hrn. v. Oettingen nicht enthalten.

Hr. v. Oettingen wirft mir vor, dass meine Anschauungen nicht neu seien, sondern bereits vor 30 Jahren gegolten hätten. Dabei steht in seiner 1863 veröffentlichten Abhandlung¹⁾: „Nachdem die Luftstrecke einmal durchbrochen ist, wird der gebildete Funkenkanal, der Erfahrung gemäss die Electricität ähnlich, wie ein metallischer Draht leiten (wir haben wenigstens noch kein Mittel, uns eine andere Vorstellung zu verschaffen)“ — und spricht auch jetzt noch²⁾ von einem „Widerstand“ der Luftstrecke, während ich mich (p. 548 u. 549) auf das Deutlichste und Bestimmteste gegen diese Vorstellung ausgesprochen und an ihrer Stelle (p. 549) eine andere einzuführen versucht habe. — Ich legte den grössten Werth darauf, mich von den Besonderheiten meines Apparates unabhängig zu machen, indem ich an Stelle der primären Stromstärken die Zeitintegrale der wirksamen electromotorischen Kräfte einführte, und Hr. v. Oettingen behauptet, „ich habe dieselben nur zur Ermittlung der Abscissenwerthe verwendet und ihnen weiter keinen theoretischen Werth zugesprochen.“ — Ich suche auf allerdings umständlichem experimentellem Wege eine Beziehung zwischen den im Funken entladene Electricitätsmengen und den Zeitintegralen der wirksamen electromotorischen Kräfte abzuleiten, und Hr. v. Oettingen nennt diese empirische Beziehung „eine Formel auf rationeller Grundlage“, hätte sie auch seinerseits viel einfacher abgeleitet, indem er die strömende Menge einfach direct proportional dem um das Entladungspotential verminderten vollen electromotorischen Kraftintegral, und dem Gesamtwiderstande umgekehrt proportional gesetzt hätte, und ferner den „Widerstand der Luftstrecke“ umgekehrt proportional jenem Kraftintegral, welche umgekehrte Proportionalität ihm „wohlbegründet“ erscheint. Zunächst ist mir unklar, woher Hr. v. Oettingen diese Be-

1) v. Oettingen, Pogg. Ann. 118. p. 379. 1863.

2) v. Oettingen, Wied. Ann. 40. p. 81. 1890.

gründung nehmen will, denn dass der „Widerstand der Luftstrecke“ ihrer Erwärmung durch den Inductionsfunken umgekehrt proportional und diese dem electromotorischen Kraftintegral direct proportional sei, ist doch wohl noch nicht nachgewiesen. Ferner ist die Grösse B in meiner Formel $q = (q_0 \omega_0 - B) / (\omega + C / q_0 \omega_0)$ durchaus nicht das Entladungspotential; vielmehr sieht man leicht, dass sie dieselbe Dimension, wie $q_0 \omega_0$, d. h. eines Zeitintegrals einer electromotorischen Kraft hat; es ist daher auch nicht zutreffend, dass ich sie, wie Hr. v. Oettingen behauptet, „sehr passend Entladungspotential“ genannt habe; vielmehr ist diese Bezeichnung durchaus nicht passend. Die physikalische Bedeutung von B habe ich¹⁾ ausführlich erörtert. — Ich hatte den möglichen Fehler bei der Bestimmung der Grösse C der vorstehenden Formel aus den Beobachtungen auf 5 bis 10 Proc. angegeben; Hr. v. Oettingen scheint hierin einen Widerspruch mit der Thatsache zu finden, dass die Formel bei starker Aenderung von C nicht mehr den Beobachtungen genügt, übersieht aber dabei, dass zwei Grössen B und C gleichzeitig aus den Beobachtungen abzuleiten sind, und dass man bei entsprechender Aenderung beider Grössen die Beobachtungen noch sehr wohl durch die Formel darstellen kann.

Eine letzte Bemerkung des Hrn. v. Oettingen richtet sich gegen meinen Versuch, die Zeitdauer der Electricitätsbewegung durch zugeschaltete electromotorische Kräfte von bekannter Grösse zu bestimmen, und empfiehlt dagegen die Methode des rotirenden Spiegels. Aber die letztere gestattet nur die Zeitdauer der optischen, nicht der electricischen Erscheinung zu bestimmen, und es ist in jedem Fall zu untersuchen, wie weit beide zusammenfallen. Schon Feddersen, dem jene Methode ihre vorzüglichste Ausbildung verdankt, weist darauf hin, dass dies nicht immer der Fall.²⁾ Die Einschaltung von Geissler'schen Röhren in den Entladungskreis führt ausserdem neue, nicht genügend bekannte Verhältnisse in die Versuchsanordnung ein.

1) A. Heydweiller, l. c. p. 549.

2) Feddersen, Pogg. Ann. 113. p. 437. 1861.

Auf eine nochmalige genauere Darlegung meiner Anschauungen über die Wirkung von Funkenstrecken auf die Electricitätsbewegung an dieser Stelle verzichte ich, da ich auf dieselben demnächst an der Hand neuen Beobachtungsmaterials ausführlicher einzugehen und dabei den Nachweis zu versuchen gedenke, dass die Annahme einer electromotorischen Gegenkraft so wenig, wie die eines Widerstandes im Funken, mit den Thatsachen in Uebereinstimmung ist.

Würzburg, im Mai 1890.

•

**XV. Bemerkung zu der Abhandlung
des Hrn. W. Donle: „Ein einfaches Verfahren
zur Bestimmung von Dielectricitätsconstanten
unter Anwendung des Bellati-Giltay'schen Elec-
tro-dynamometers“; von A. Winkelmann.**

In der vorstehend citirten Abhandlung¹⁾ bespricht Hr. Donle bei der Bestimmung der Dielectricitätsconstanten von Flüssigkeiten die Durchbiegung der Seitenwände des Flüssigkeitstrogcs, welche durch den Druck der Flüssigkeit im Troge herbeigeführt wird. Da infolge dieser Durchbiegung die Flüssigkeitsschicht eine grössere Dicke erhält, als sie ohne dieselbe haben würde, hatte ich bei einer Arbeit²⁾ über Dielectricitätsconstanten mich bemüht, diese Durchbiegung möglichst genau zu bestimmen; denn nur so konnte man die Möglichkeit gewinnen, die *thatsächlich wirksame* Dicke der Flüssigkeitsschicht in die Formel, welche zur Berechnung der Dielectricitätsconstante dient, einzuführen. Donle ist nun der Ansicht, dass der Einfluss der gedachten Vergrößerung der Schichtdicke nicht bedeutend sei, indem er sagt³⁾: „Uebrigens glaube ich, hat Winkelmann der Vermehrung der Schichtdicke infolge Ausbauchung der Seitenwände des Troges doch zu viel Gewicht beigelegt, indem ich auf eine Bemerkung Boltzmann's⁴⁾ verweise, die wörtlich lautet: „Wenn sich nämlich selbst die grösste und kleinste Dicke der isolirenden Schicht wie 10:9 verhielte, und wenn alle möglichen dazwischen liegenden Dicken gleich wahrscheinlich wären, so würde sich aus der Formel (7), welche ich zur Berechnung verwendete, die Dielectricitätsconstante gleich 3,037 ergeben, wenn dieselbe in Wahrheit gleich 3 wäre, eine Differenz, die kaum die Grenzen der Beobachtungsfehler überschreitet.““

1) Donle, Wied. Ann. **40.** p. 307. 1890.

2) Winkelmann, Wied. Ann. **35.** p. 161. 1889.

3) Donle, l. c. p. 325.

4) Boltzmann, Pogg. Ann. **151.** p. 569. 1874.

Dass die hier ausgesprochene Auffassung Donle's nicht zutreffend ist, ergibt sich aus einer kleinen Rechnung. Im Folgenden sind die Resultate mitgetheilt, welche man erhält, wenn man bei dem dickeren der beiden Tröge, die ich bei den Versuchen angewandt habe, die Vermehrung der Schichtdicke *nicht* in Betracht zieht; in diesem Falle ist die Schichtdicke constant und zwar gleich 5,07 mm. Berücksichtigt man dagegen die Schichtdicke, so beträgt letztere 5,240 bis 5,258 mm; da die Ausbauchung der Seitenwände vom specifischen Gewicht der eingefüllten Flüssigkeit abhängt, so ist die Vermehrung der Schichtdicke nicht constant, sondern schwankt bei den von mir verwendeten Flüssigkeiten zwischen 0,170 und 0,188 mm.

Flüssigkeit	Dielectricitätsconstanten	
	mit Berücksichtigung der Schichtdicke	ohne Vermehrung der Flüssigkeit
Benzol . . .	2,47	2,61
Petroleum . .	2,22	2,31
Terpentinöl . .	2,22	2,32
Alkohol ¹⁾ . .	23,9	103,4

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, dass, obschon die Vermehrung der Schichtdicke nur etwa 3,5 Proc. beträgt, doch dieser Einfluss durchaus bemerkenswerth ist und zwar, wie auch die Formel, aus welcher die Dielectricitätsconstante berechnet wird, unmittelbar erkennen lässt, um so bedeutender, je grösser die Dielectricitätsconstante selbst ist. Für den Alkohol ergibt sich daher nach der obigen Zusammenstellung *ohne* Berücksichtigung der Vermehrung der Schichtdicke ein Werth, der etwa viermal grösser ist, als derjenige, welcher bei Einführung der thatsächlich wirksamen Schichtdicke erhalten wird. Wenn ich noch hinzufüge, dass der dünnere Trog, dessen ich mich bei den Versuchen bediente, einen noch stärkeren Einfluss bezüglich der Vermehrung der Schichtdicke auf die Bestimmung der Dielectrici-

1) Beim Alkohol ist für die Grösse der Verschiebung x der Mittelwerth aus den beiden Beobachtungen — nämlich $x = 5,021$ — in die Rechnung eingeführt.

tätsconstanten ausübt, als der oben besprochene, so ist damit gezeigt, dass die Bedeutung dieser Vermehrung für die schliessliche Bestimmung der Dielectricitätsconstanten nicht leicht überschätzt werden konnte, wenigstens dann nicht, wenn letztere gross sind, wie z. B. beim Alkohol.

Die von Donle oben citirte Bemerkung Boltzmann's lässt eine Schlussfolgerung auf die hier besprochenen Verhältnisse nicht zu. Boltzmann will nicht sagen: wenn die Dicke der isolirenden Schicht um 10 Proc. zunimmt, so hat dies auf die Dielectricitätsconstante nur einen Einfluss von etwa 1 Proc.; sondern die Bedeutung des Boltzmann'schen Nachweises ist folgende: wenn die Dicke der isolirenden Schicht nicht überall die gleiche ist, wenn vielmehr die Dicke an verschiedenen Stellen verschieden und wenn selbst in diesem Falle die grösste zur kleinsten Dicke, welche vorkommt, sich verhält wie 10:9, so hat unter der oben weiter angegebenen Vertheilung der verschiedenen Dickengrössen für die verschiedenen Stellen des Isolators dies nur zur Folge, dass statt der Dielectricitätsconstante 3, welche man bei Berücksichtigung der verschiedenen Dicken nach einer complicirten Formel findet, sich der Werth 3,037 nach der einfacheren Formel (7) ergibt, wobei die Dicke überall gleich gesetzt und ein Mittelwerth für dieselbe eingeführt wird. Boltzmann folgert aus dieser kleinen Differenz mit Recht, dass es nicht nothwendig ist, bei der Berechnung die erwähnte complicirte Formel in Anwendung zu bringen. — Wächst dagegen die Dicke der isolirenden Schicht um 10 Proc., so ist der Einfluss auch nach Boltzmann's Formel viel bedeutender. Der erste Versuch Boltzmann's mit der Hartgummiplatte I, deren Dicke 1,0824 war, liefert¹⁾ für die Dielectricitätsconstante 3,14; führt man aber für die Dicke der Platte einen um 10 Proc. grösseren Werth in die Rechnung ein, so erhält man für die Dielectricitätsconstante 2,63, also eine Differenz von etwa 16 Proc.

Jena, im Juni 1890.

1) Boltzmann, Pogg. Ann. 151. p. 543 u. 549. 1874.

XVI. *Ueber die veränderliche Leitfähigkeit des destillirten Wassers; von W. Ostwald.*

In einem Referat über eine Arbeit von Hrn. Pfeiffer¹⁾, welche die Abnahme der Leitfähigkeit frisch destillirten Wassers mit der Zeit zum Gegenstande hat, und welche nach dem eigenen Urtheile des Verfassers²⁾ ihn zu keiner genügenden Erklärung dieser Erscheinung geführt hat, theilte ich mit, dass die Ursache derselben nach meinen Erfahrungen der Gehalt an Kohlensäure sei.

Hr. Pfeiffer³⁾ wendet sich gegen diese Erklärung, da es „nicht gut einzusehen ist, wie in das destillirte Wasser solche relativ beträchtliche Mengen von Kohlensäure gelangen können“.

Die Kohlensäure gelangt in das destillirte Wasser aus dem Rohmaterial. Wenn, wie das wohl überall geschieht, ein Destillirapparat mit continuirlichem Betriebe benutzt wird, in welchen während der Destillation so viel Wasser nachströmt, als abdestillirt wird, so muss der ganze Kohlensäuregehalt des Speisewasser sich im Destillat wiederfinden, da in dem nur mit Wasserdampf und flüssigem Wasser gefüllten Kühler die günstigsten Verhältnisse zur Wiederabsorption der Kohlensäure vorliegen. Hr. Pfeiffer berechnet nun die Kohlensäuremengen, welche abgegeben sein müssten, um die von ihm beobachteten Depressionen zu erzeugen, auf rund 50 ccm, also etwa 90 mg in 3 l, d. h. 30 mg im Liter.

Nun enthält das Gebrauchswasser an freier und „halbgebundener“, d. h. durch Kochen abscheidbarer Kohlensäure durchschnittlich viel grössere Mengen.

Den sorgfältigen Analysen C. Schmidt's entnehme ich, dass Gebrauchswasser zwischen 100 und 1000 mg halbgebundene Kohlensäure im Liter enthält. Wie Mengen von 30 mg im Liter im destillirten Wasser auftreten können,

1) Pfeiffer, Wied. Ann. 37. p. 539. 1889.

2) Pfeiffer, ib. 39. p. 475. 1890.

3) Pfeiffer, ib. 39. p. 475. 1890.

ist demnach sehr klar¹⁾, und Hrn. Pfeiffer's Behauptung, dass bei seinen Versuchen „ihre Existenz unmöglich“ sei, dürfte zweifelhaft bleiben, bis sie durch analytische Bestimmungen belegt ist.

Während die meisten der von Hrn. Pfeiffer beobachteten Thatsachen mit meiner Erklärung im Einklange stehen, hebt derselbe hervor, dass in einer halbgefüllten Flasche, die sonst gut verschlossen ist, keine Depression erfolgt, da doch etwa die Hälfte der Kohlensäure entweichen müsste. Dieser Schluss gilt offenbar nur, wenn für die in Betracht kommenden sehr geringen Drucke das Henry'sche Absorptionsgesetz gültig ist. Angesichts der bekannten Rechnung v. Helmholtz', nach welcher die letzten Antheile eines absorbirten Gases mit einer zum Unendlichen ansteigenden Kraft zurückgehalten werden, dürfte die unbedingte Geltung des Absorptionsgesetzes im vorliegenden Falle wohl bezweifelt werden.

Die zweite von den beiden Beobachtungen Hrn. Pfeiffer's, welche er mit meiner Erklärung im Widerspruch findet, dass nämlich die Depressionserscheinungen nach dem Schütteln des Wassers in geschlossener Flasche stärker werden, weiss ich auch nicht zu erklären und constatire gern diesen zunächst einzigen Widerspruch. Doch glaube ich wohl annehmen zu dürfen, dass derselbe bei eingehender Untersuchung sich wird heben lassen.

Schliesslich theilt Hr. Pfeiffer einige Versuche mit, nach welchen er die mir gelungene Aufhebung der Veränderlichkeit des frisch destillirten Wassers durch Entfernung der Kohlensäure nicht hat erzielen können.

Indessen leiden diese Versuche gleichfalls an dem Umstande, dass Hr. Pfeiffer sich über die im Gebrauchswasser vorhandenen Kohlensäuremengen keine richtige Vorstellung gemacht zu haben scheint. Zusätze von $\frac{1}{2}$, 1, 2 und in einem Falle 4 g Barytkrystallen zu 6 l Wasser genügen im allgemeinen nicht, die Kohlensäure zu binden. Denn da 1 g Baryt, $\text{Ba(OH)}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$, nur 0,15 g Kohlensäure bindet, wäh-

1) Auch bei nicht continuirlichem Betriebe können während der ganzen Destillation kohlensäurehaltige Destillate erhalten werden, da die Bicarbonate ihre Kohlensäure beim Kochen nur langsam abgeben. Ich mache diese selbstverständliche Bemerkung ausdrücklich, um etwaigen Einwänden von vornherein entgegenzutreten.

rend in 61 Wasser mehrere Gramme derselben vorhanden sein können, so liegt offenbar die Möglichkeit und sogar die Wahrscheinlichkeit vor, dass Hrn. Pfeiffer's Destillate noch immer Kohlensäure enthalten haben. Dass Hr. Pfeiffer die Reaction vor und nach der Destillation alkalisch gefunden hat, ist kein Beweis dagegen, da einerseits in so verdünnten Lösungen die Carbonate sich nur langsam ausscheiden und bis dahin alkalisch reagiren, andererseits sich nach der Destillation im Rückstande alkalische Monocarbonate in hinreichenden Mengen finden werden, um auf Curcumapapier zu wirken.

Ehe ich also Hrn. Pfeiffer's Versuchen Beweiskraft zugestehen kann, müssten sie mit ausreichenden Mengen einer Basis, wozu Kalk sich wegen seines kleineren Äquivalentgewichts viel besser eignet, und in einem Apparate wiederholt werden, welcher nicht, wie Hrn. Pfeiffer's Apparat, das Mitreissen von Wassertröpfchen und damit eine Verunreinigung des Destillates gestattet, über welche derselbe¹⁾ klagt. Bis dahin halte ich dafür, dass durch meine Erklärung allerdings die weitaus überwiegende Anzahl der beobachteten Erscheinungen erklärt wird, und dass dieselbe durch Hrn. Pfeiffer's Einwände keineswegs widerlegt worden ist. Sollte letzterer eine andere Erklärung finden, welche dasselbe leistet, wie die meinige, und auch noch den einen unerledigten Fall (p. 736) umfasst, so würde mich das im Interesse der Sache freuen. Bisher ist dies noch nicht der Fall.

1) Pfeiffer, l. c. p. 479 u. 480.

XVII. Bemerkungen zu einer Arbeit des Hrn. A. W. Flux: „Ueber die Form der Newton'schen Ringe“; von A. Wangerin.

Im Märzheft 1890 des Phil. Mag.¹⁾ ist eine Arbeit des Hrn. A. W. Flux veröffentlicht, welche die Theorie der Newton'schen Ringe behandelt und zu denselben Resultaten gelangt, die ich im Anschluss an Beobachtungen des Herrn Sohncke²⁾ im Jahre 1880 entwickelt und auszugsweise in den Monatsberichten der Berliner Academie (4. Nov. 1880), ausführlich in diesen Annalen 12. p. 201. 1881 veröffentlicht hatte. Hr. Flux erwähnt nun zwar meine Priorität an zwei Stellen; doch scheint er nach den Worten am Schluss der Einleitung den Anspruch zu erheben, als habe er durch seine Darstellung die Theorie erst zu einem befriedigenden Abschluss gebracht. Dieser Ansicht gegenüber sehe ich mich veranlasst zu constatiren, dass alles, was Hr. Flux in Betreff der Newton'schen Ringe im reflectirten Lichte beibringt, von einem unwesentlichen Punkte abgesehen, sich vollständig mit dem Inhalt meiner Arbeiten deckt. Hr. Flux hat zunächst den von mir gefundenen Resultaten nicht ein einziges neues hinzugefügt. Doch erstreckt sich die Uebereinstimmung zwischen unseren Arbeiten nicht nur auf die Resultate, sondern auch auf die Einzelheiten der Rechnung, ja auf den grössten Theil der Bezeichnungen und sogar auf die Figuren. Hrn. Flux's Beweisführung enthält ausser einer anderen Anordnung des Stoffes nichts, was nicht wörtlich oder dem Sinne nach meiner schon vorher citirten Arbeit oder einer späteren Arbeit über denselben Gegenstand³⁾ entnommen wäre. Nur in einem Punkte weicht die Darstellung

1) A. W. Flux, Phil. Mag. (5) 29. p. 217. 1890.

2) Hr. Sohncke hatte, ehe ich meine theoretischen Untersuchungen begann, mehrere der in unserer gemeinsamen Arbeit dargelegten Resultate zuerst experimentell festgestellt; andere Folgerungen der Theorie hat er nachträglich geprüft.

3) A. Wangerin, Wied. Ann. 20. p. 177 ff. 1883.

des Hrn. Flux von der meinen ab, ohne indess zu irgend welchen neuen Ergebnissen zu führen.

Zur Begründung der eben ausgesprochenen Behauptungen sei es mir gestattet, die einzelnen Abschnitte der Arbeit des Hrn. Flux zu skizziren und dabei auf die entsprechenden Abschnitte meiner Arbeiten zu verweisen. Ich werde dabei der Kürze halber die Arbeit des Hrn. Flux mit F., meine beiden vorher erwähnten Arbeiten¹⁾ mit W. I. resp. W. II bezeichnen und den einzelnen Citaten die Seitenzahlen, resp. die Nummern der Formeln beifügen.

Die Einleitung (F. p. 217) bespricht das Ziel der Untersuchung. Was hier gesagt ist, findet sich mit etwas anderen Worten in W. I. p. 202, 203. Es folgt eine Zusammenstellung der Resultate (F. p. 217, 218); dieselbe stimmt, abgesehen von einer Bemerkung über die Ringe im durchgehenden Lichte, mit der Zusammenstellung W. I. p. 245—246 überein; nur sind bei F. die Resultate anders gruppirt, auch ist ein Resultat angeführt, das in W. I. § 9 abgeleitet, am Schluss von W. I. aber nicht nochmals wiederholt war.

Part. I, Sect. I (F. p. 219—222) berechnet die Wegdifferenz zweier interferirender Strahlen. Dass die Endformel (F. p. 222, Formel IX) mit W. I. p. 211, Formel (7_b) und (8) genau übereinstimmt, wird erwähnt; doch wird nicht gesagt, dass auch die ganze Zwischenrechnung, abgesehen von einer geringfügigen Aenderung der Bezeichnung, völlig identisch ist mit der Rechnung W. I. p. 207—211.

Sect. II (F. p. 222—226) berechnet die Wegdifferenz eines mehrmals im Inneren der Lamelle gegen einen nur an deren Oberfläche reflectirten Strahl. Dass das Resultat (F. p. 226, Gl. VIII) dasselbe ist, wie das Resultat W. I. p. 215, Gl. (13) wird ebenso wenig erwähnt, wie die völlige Uebereinstimmung im Gange der Rechnung, in den meisten Bezeichnungen und in der Figur.

Sect. III (F. p. 226—230). Statt der bisher benutzten rechtwinkligen werden schiefwinklige Coordinaten eingeführt, genau dieselben wie in W. I. p. 225. Die in F. p. 226 und Anfang von p. 227 angeführten Formeln sind sämmtlich aus

1) A. Wangerin, Wied. Ann. 12. p. 201 1881 u. 20. p. 177. 1883.

W. I. entnommen [W. I. p. 214 Gl. (11), p. 220 Gl. (3), p. 225 Gl. (1), p. 227 Gl. 2)], ohne dass der Verfasser es für nöthig gefunden, dies zu erwähnen.

Um weiter aus der Wegdifferenz zweier interferirender Strahlen die Gleichungen der Ringe abzuleiten, benutzt Hr. Flux meine zweite Arbeit. Zwischen den Richtungscosinus eines beliebigen ins Auge gelangenden Strahles und denen der Axe werden die Gleichungen V (F. p. 227) aufgestellt, die identisch sind mit den Formeln W. II. p. 190, Zeile 9. Daran schliessen sich Rechnungen an (F. p. 228), die sich schon in W. II. p. 190, 191 finden. Hierdurch wird die Wegdifferenz auf die Form:

$$A + B \varphi \cos \psi + C \varphi \sin \psi$$

(F. p. 228, Formel IX) gebracht, genau übereinstimmend mit W. II. p. 183, 191. Dass die grösste Deutlichkeit erreicht wird, wenn $B^2 + C^2$ ein Minimum ist (F. p. 229), ist ebenfalls meiner Arbeit entnommen; nur glaube ich diese Forderung strenger begründet zu haben, als Hr. Flux (W. II. p. 181 bis 187).

Bei oberflächlicher Betrachtung könnte es allerdings scheinen, als weiche die Darstellung des Hrn. Flux doch in einem Punkte von der meinen ab. Diese Abweichung ist indessen nur eine scheinbare. Dieselbe besteht nämlich in Folgendem. Die Wegdifferenz zweier interferirender Strahlen lässt sich, wie aus meiner ersten Arbeit zu entnehmen ist (W. I. p. 211, p. 238), auf die Form bringen:

$$\begin{aligned} \Delta &= \frac{\gamma}{r} (u^2 + v^2 + \epsilon) \\ &= \frac{\gamma}{r} \left\{ \left[\xi + \frac{\alpha}{\gamma} (\zeta - \delta_1) \right]^2 + \left[\eta + \frac{\beta}{\gamma} (\zeta - \delta_1) \right]^2 + \epsilon \right\}, \end{aligned}$$

falls unter ϵ ein Aggregat von Gliedern der Ordnung ξ^3/r verstanden wird. Statt dieses genaueren Werthes habe ich in meiner zweiten Arbeit (W. II. p. 189, Formel (8) nur den angenäherten Werth:

$$\Delta = \frac{\gamma}{r} (u^2 + v^2)$$

benutzt, diesen (W. II. p. 190, 191) in die Form:

$$A + B \varphi \cos \psi + C \varphi \sin \psi$$

gebracht und dann B und C so bestimmt, dass $B^2 + C^2$ ein Minimum ist. Die hieraus für die Interferenzfläche folgende

Gleichung ist, wie ich weiter (W. II. p. 191, 192) bemerkt habe, dieselbe, die ich in meiner ersten Arbeit dadurch erhalten hatte, dass ich die genauere Wegdifferenz für die beiden Hauptpaare gleichgesetzt, d. h. dass ich für diese $\varepsilon=0$ gesetzt hatte. Damit ist doch deutlich ausgesprochen, dass, wenn B^2+C^2 ein Minimum wird, zugleich auch die Glieder ε für die Hauptpaare verschwinden.

Hr. Flux weicht nun von meiner Darstellung insofern ab, dass er statt des von mir benutzten angenäherten den genaueren Werth von Δ beibehält (F. p. 228). Mit Vernachlässigung der Glieder von höherer Ordnung als ε haben dann B und C genau dieselben Werthe, wie in meiner Arbeit (F. p. 228, IX und W. II. p. 191, (9_a); das Δ des Hrn. Flux dagegen unterscheidet sich von meinem Δ dadurch, dass es um die vorher mit ε bezeichneten Glieder, und zwar um die Werthe dieser Glieder, die sich auf ein Hauptstrahlenpaar beziehen, grösser ist. Wird B^2+C^2 ein Minimum, so folgt daraus $\varepsilon=0$, und dadurch wird das Δ des Hrn. Flux dem meinen gleich. — Ferner hat Hr. Flux seiner Darstellung die in Sect. II entwickelte Wegdifferenz Δ_k statt der in Sect. I gefundenen Differenz Δ , die ich benutzt hatte, zu Grunde gelegt. Das ist aber völlig unwesentlich, da sich die übrig bleibenden Glieder in Δ und Δ_k nur durch den Factor k , die verschwindenden Glieder durch den Factor k^2 unterscheiden. Verschwindet das zweite Glied in Δ , so muss also selbstverständlich auch das zweite Glied in Δ_k verschwinden. Auf Grund dieses Sachverhalts kann der Unterschied zwischen der Darstellung des Hrn. Flux und der meinen nur als ein scheinbarer angesehen werden. Auch bei der Entwicklung des in Rede stehenden wesentlichsten Punktes der ganzen Theorie bringt Hr. Flux, wie aus dem Gesagten hervorgeht, nichts bei, was nicht schon, wenn auch in etwas anderer Fassung, in meiner zweiten Arbeit stände. Dass die Resultate dieses Abschnitts (F. p. 229) sich in nichts von den meinen (W. II. p. 191, W. I. p. 226. 227) unterscheiden, bedarf wohl kaum noch der Erwähnung.

Sect. IV. (F. 230—232) behandelt die Interferenzfläche. Die von Hrn. Sohncke und mir eingeführten Bezeichnungen „Hauptgerade“ und „Quergerade“ adoptirt Hr. Flux (Prin-

cial line und transverse line), ohne zu erwähnen, dass er diese Begriffe meiner Arbeit entlehnt habe. Alles in Bezug auf die Hauptgerade Gesagte (F. 230—231) steht schon W. I. p. 218, 219, resp. 230 (vorletzte Zeile). Nur rechnet Hr. Flux bei Bestimmung der Maximalneigung der Hauptgeraden noch Secunden aus, während ich mich mit Angabe der Minuten begnügt hatte. Die Bestimmung der Ringdurchmesser längs der Hauptgeraden (F. p. 231, V) ist identisch mit W. I. p. 221, Gl. (4) und (5). Die Quergerade findet sich in der von F. vorgeführten Form bei W. I. p. 228. Die Gleichungen VI und VII (F. p. 231) sind identisch mit W. I. p. 227 (letzte Gleichung), W. I. p. 229, (8) und (8_a). Die aus VI gezogene Folgerung steht W. I. p. 228. F. 232 (oben) enthält den Beweis, dass jede durch die zweite Directrix gelegte Ebene die Interferenzfläche in zwei Geraden schneidet. Dieser Beweis ist formell etwas anders geführt als bei W. Das Resultat kann jedoch aus der in W. I. p. 229, 230 angegebenen Erzeugungsart jener Flächen abgelesen werden. Das Resultat F. p. 232 am Schluss ist identisch mit W. I. p. 230 Gl. (10_a). Die Figur F. p. 232 gibt mit geringer Modification die Fig. 10 von W. I. wieder.

Sect. V. (F. p. 233—234). Es wird zunächst der Schnitt der Hauptgeraden mit der oberen Fläche der planparallelen Glasplatte betrachtet (F. p. 233). Das Resultat ist identisch mit W. I. p. 224, Gl. (9). Die letzte Formel F. p. 233 enthält eine unwesentliche Folgerung, die bei W. I. nicht gezogen ist. Die in F. p. 234 aufgestellte Bedingung dafür, dass ein Ring ganz unterhalb der Hauptebene (auch dieser Begriff ist der Arbeit W. I. entlehnt) liegt, ist in W. I. p. 235 aufgestellt.

Sect. VI. (F. p. 234—236) erörtert die Helligkeitsverhältnisse der Ringe. Die sämtlichen hier mitgetheilten Resultate sind in W. I. § 9 enthalten. Während ich aber zur Auffindung jener Resultate einer weitläufigeren Erörterung bedurfte, hat Hr. Flux dieselben etwas einfacher abgeleitet. Allerdings stützt sich diese neue Ableitung auf die in meiner zweiten Arbeit dargelegten Principien und ist eine naheliegende Folgerung aus diesen. Ich war auf diesen Punkt in meiner zweiten Arbeit nicht zurückgekommen.

Nach Sect. VI folgt in Part. II (p. 236—243) die Theorie der Ringe im durchgehenden Lichte. Diese Theorie ist von Hrn. Gumlich¹⁾ durchgeführt, der die von mir für reflectirtes Licht angestellten Betrachtungen der Reihe nach auf die im durchgehenden Lichte erscheinenden Ringe übertragen hat, eine Uebertragung, die neue und mühevollen Rechnungen erforderte. Auch die Resultate dieser Arbeit des Hrn. Gumlich finden sich bei Hrn. Flux in gleicher Weise wieder, wie die meiner Arbeiten im ersten Theil. Ich will auf dieses Factum nur hinweisen, ohne den Vergleich zwischen den Formeln der Herren Flux und Gumlich im einzelnen durchzuführen.

Das Gesagte, bei dem ich auf alle (scheinbaren oder wirklichen) Abweichungen zwischen der Arbeit des Hrn. Flux und der meinen eingegangen bin, wird die im Anfang dieses Artikels aufgestellte Behauptung völlig gerechtfertigt erscheinen lassen. *Von der Aenderung eines Beweises abgesehen, ist die Arbeit des Hrn. Flux, sowohl was die Resultate, als was deren Ableitung betrifft, nichts weiter als eine Wiederholung dessen, was ich in meinen beiden Arbeiten, resp. Hr. Gumlich in seiner sich daran anschliessenden Abhandlung bereits durchgeführt hatte.*

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass die Bestätigung, welche meine theoretischen Untersuchungen durch die sorgfältigen Beobachtungen des Hrn. Sohncke gefunden haben, von Hrn. Flux erwähnt, aber in weniger als zwei Zeilen abgemacht wird.

Halle a. S., 22. Mai 1890.

1) Gumlich. Wied. Ann. 26. p. 337. 1885.

~ Berichtigungen.

Bd. XXXIX. (K. Wesendonck.)

- p. 587 Z. 16 v. o. lies „nicht zu übersehen“ statt „leicht zu übers.“
- p. 595 ist bei den Werthen für $+30/-22$ zu lesen anstatt der angegebenen Zahlen: 21. Febr. $19/28 = 0,68$, 24. Febr. $21/23 = 0,913$. Bei den Werthen $+30/-20$, 24. Febr. $20/21 = 0,95$, $21/18 = 1,166$.
- p. 597 ist die Anm. „Starke Nullpunktsbewegung“ fortzulassen.
- p. 600 Zeile 3 v. u. am 2. August lies $7/16 = 0,44$.
- p. 602. Bei 19° negativer Spannung sind aus Versehen folgende für das Verhalten der entladenen Mengen nicht uninteressante Reihen weggeblieben:
5. März 40, 41, 40, 40 (15 Min. passiren) 38, 36, 36, 36, 36
—35, 32, 33, 32.
7. März p. 39, 36, 37, 38.
8. März p. 39, 38, 38, 5, 41, 38, 37, 38, 39,5, 39,5, 37, 39, 39,
39, 36, 38,5, 37, 36,5, 38.
- p. 603 unterste Zeile 28. Febr. und 1. März $+30/-21$ lies $30,549 = 0,62$ und füge hinzu $27,49 = 0,55$.
- p. 604 lies für $+30/-19$ am 28. Febr. $30,1/40 = 0,752$, für $+10/-10$ am ersten Mai $4/14 = 0,286$.
- p. 605 lies für $+16/-16$ am 14. März $9/27 = 0,333$.
- p. 610. Bei neg. El. am 11. Juni gehört Spannung 0,8 zu 34 Stromstärke.
- p. 614 lies $+16$ Luft $+16$ Stickstoff statt $+16$ Luft -16 Stickstoff. ferner $6,5/7 = 0,93$ und bei 10° Spannung $4/3 = 1,33$.
- p. 617 lies Z. 9 v. u. Contactwirkung statt -bewegung.
Z. 19 v. u. adsorbirt statt absorbirt.

Bd. XL. (O. Wiener) p. 205 Z. 1 v. u. lies: kreuzenden statt brennenden.

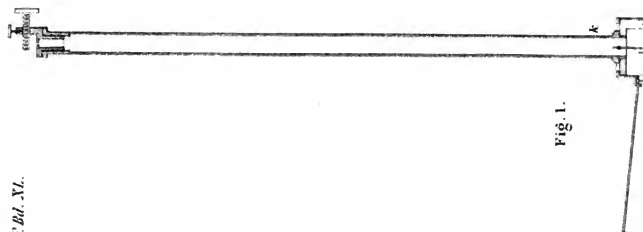


Fig. 1.

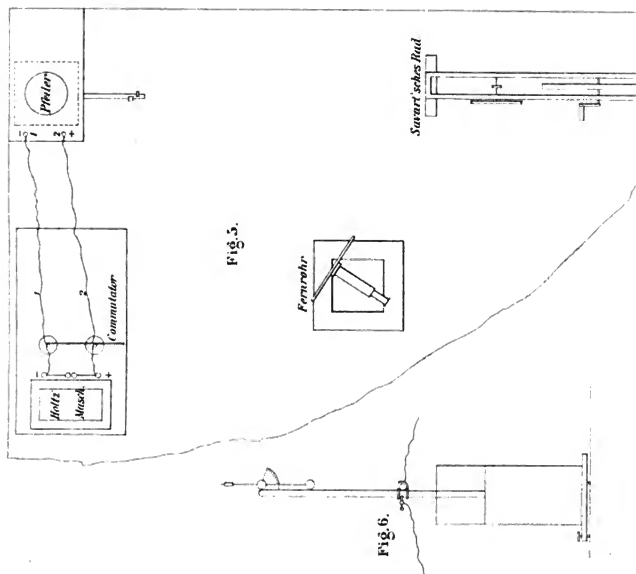
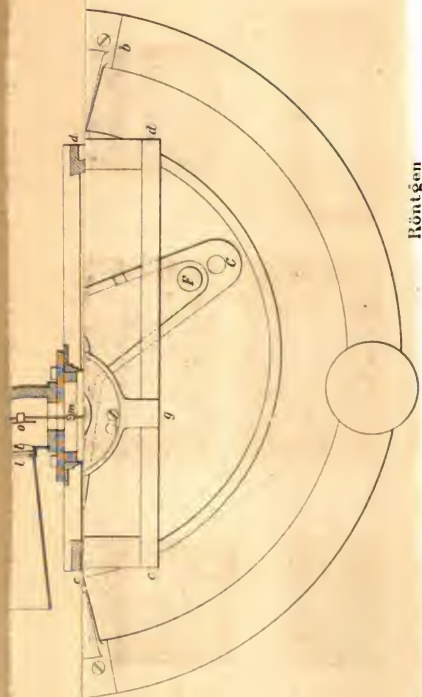


Fig. 5.

Fig. 6.



Röntgen



1.



2.



3.



4.



5.



6.



7.



8.



9.



10.



11.



12.

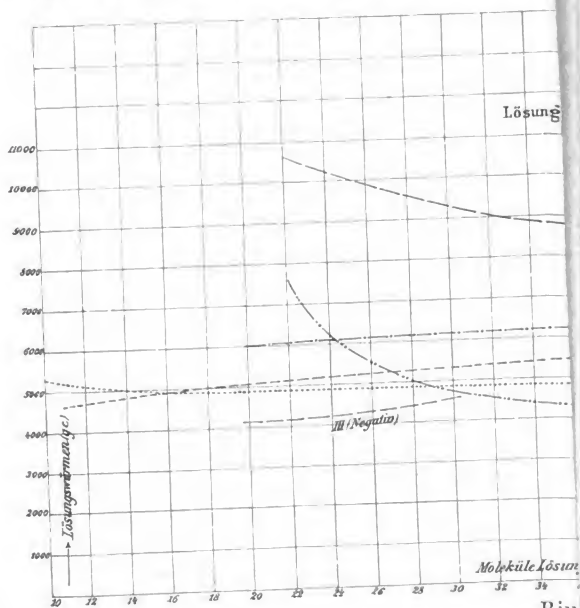
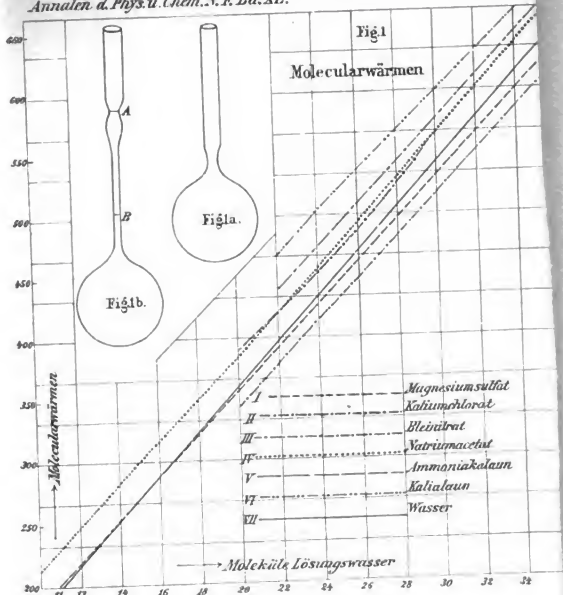
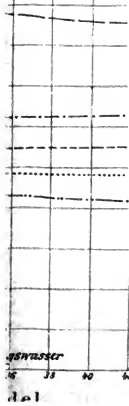




Fig. 3.

swärmen





10



26



40



41





Fig. 3.

SW 2



SW 2



a



b



c

91



07

114

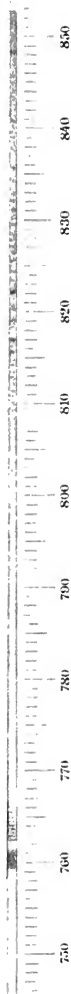


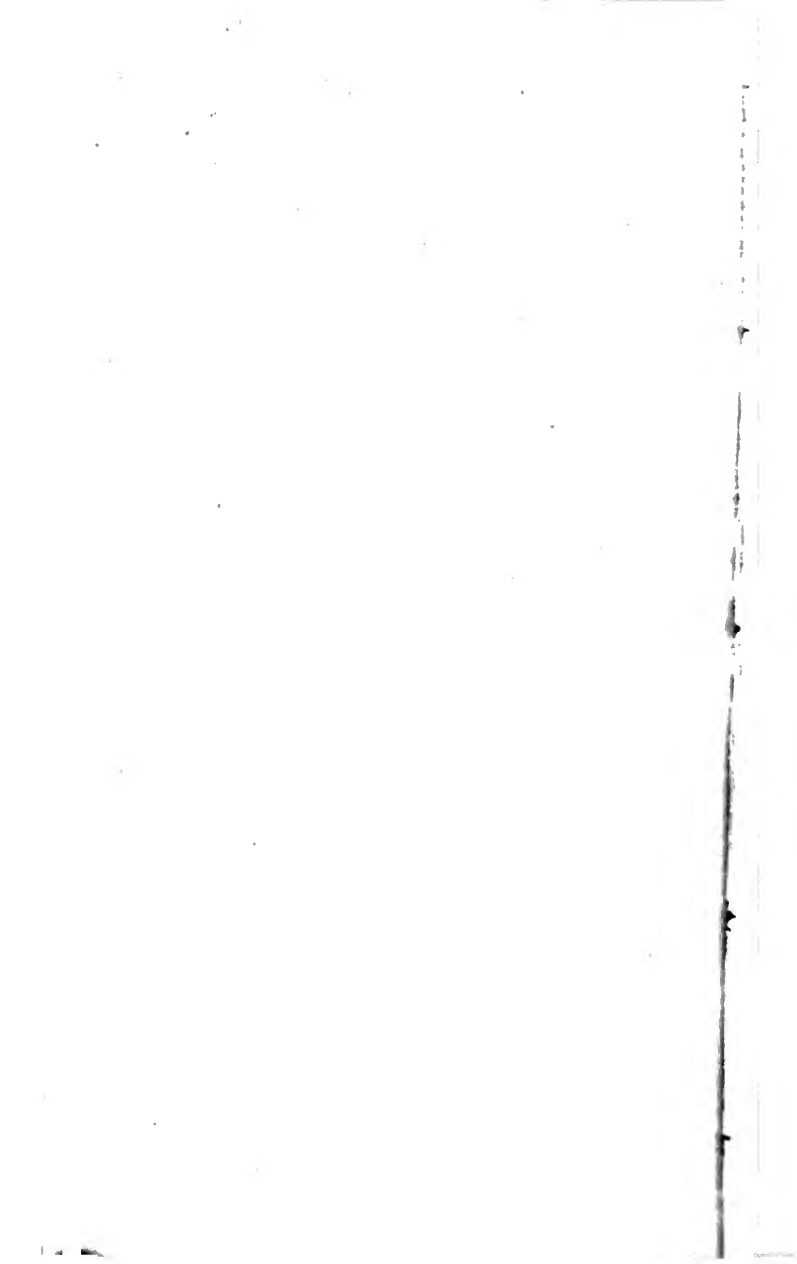


Fig.

SW

Fig. 1.





1890.

Nº 8.

ANNALEN
DER
PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE.

BAND XL. HEFT 4.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT SECHSUNDIERZIGSTEN BANDES
VIERTES HEFT.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT ZU BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERREN

H. VON HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

G. WIEDEMANN.

MIT EINER TAFEL.



LEIPZIG, 1890.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH.

Inhalt.

	Seite
I. M. Planck. Ueber die Potentialdifferenz zwischen un- verdünnnten Lösungen binärer Electrolyte	561
II. H. Hertz. Ueber die Grundgleichungen der Electrodynamik für ruhende Körper	577
III. E. Cohn. Zur Systematik der Electricitätslehre	623
IV. E. Wiechert. Zwei Mittel zur Erleichterung der Beobach- tung electrodynamischer Wellen	640
V. W. Voigt. Ueber die elastische Symmetrie des Dolomit	642
VI. W. Voigt. Ueber den Zusammenklang zweier einfacher Töne	652
VII. A. Winkelmann. Zur anomalen Dispersion gefärbter Gläser	661
VIII. P. Drude. Das Verhalten der Absorptionscoefficienten von Krystallen	665
IX. E. Lommel. Phosphoro-Photographie des ultrarothern Spectrums	681
X. E. Lommel. Phosphoro-Photographie des ultrarothern Gitter- spectrums	687
XI. E. Blasius. Ueber den Einfluss der Oberflächenbegrenzung der Flüssigkeit und der Schwere des Dampfes auf die Ver- dampfung	691
XII. W. Eichhorn. Ueber die Abhängigkeit der Wärmeleitungs- der Gase von der Temperatur	697
XIII. F. Himstedt. Erwiderung auf Hrn. Röntgen's Beschrei- bung des Apparates, mit welchem die Versuche über die electrodynamische Wirkung bewegter Dielectrica ausgeführt wurden	720
XIV. A. Heydweiller. Zur Funkenentladung des Inductoriums Entgegnung auf die Bemerkungen des Hrn. v. Osttingen	727
XV. A. Winkelmann. Bemerkung zu der Abhandlung des Hrn. W. Donle: „Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung von Dielectricitätsconstanten unter Anwendung des Ballar- Giltay'schen Electrodynamometers“	732
XVI. W. Ostwald. Ueber die veränderliche Leitfähigkeit des destillirten Wassers	735
XVII. A. Wangerin. Bemerkungen zu einer Arbeit des Hrn. A. W. Flux: „Ueber die Form der Newton'schen Ringe“ Berichtigungen	738 744

Die von Morgan und Stokes benutzte Bezeichnung des Brüche:
 $dy/dx = \frac{dy}{dx}, (a+b)/(c+d) = \frac{a+b}{c+d}$, ist wegen der grossen Erleichte-
 rung des Satzes in dem laufenden Worttext (nicht in den auf besondere
 Zeilen zu stellenden Formeln) auch für die Annalen angenommen worden.



Apparate

zur objectiven Darstellung

der Spectral- und Polarisations-Erscheinungen,
mikroskopischer Vergrößerungen photographi-
scher und gemalter Bilder von wissenschaft-
lichen Gegenständen, von Gegenden u. s. w.

Optisches Institut von



A. Krüss in Hamburg.

An Universitäten, höhern Lehranstalten und
für öffentliche Vorträge mit grossem Erfolg
vielfach im Gebrauch. Glasphotogramme.
Preiscurante auf portofreie Anforderungen
gratis.

Optisches Institut
von A. Krüss in Hamburg.

Registerbände

zu den

Annalen

der Physik und Chemie.

Sachregister

zu der

vollständigen

Poggendorff'schen Folge.

(1824—1876.)

720 Seiten. 8°. M. 18.—

Dieser Ende 1888 erschienene
Registerband macht die zu den 169
Bänden der Poggendorff'schen Folge
im Lauf des Erscheinens derselben
ausgegebenen Sachregister zu je 30
Bänden entbehrlich, da er die ganze
Folge in einem Alphabet umfasst.

Namenregister

zur Neuen Folge

Band 1—35 (1877—88)

M. 2.—

Ein Sachregister zu diesen Bänden
ist in Bearbeitung.

Leipzig.

Joh. Ambr. Barth.

Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Soeben erschien:

Dr. J. Frick's

Physikalische Technik

speciell Anleitung zur Ausführung physikalischer
Demonstrationen und zur Herstellung von physikalischen Demonstrations-
Apparaten mit möglichst einfachen Mitteln.

Sechste, umgearbeitete und vermehrte Auflage

VON **Dr. Otto Lehmann,**

Professor der Physik an der technischen Hochschule zu Karlsruhe.

In zwei Bänden. gr. 8. geh.

Erster Band. Mit 708 Holztichen. Preis 15 Mark.

Mit zwei Beilagen von der Actiengesellschaft für Glasindustrie
in Dresden und von Quandt & Händel in Leipzig.

UNIVERSITY OF MICHIGAN



3 9015 06583 8693

